

(2)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 129 813

B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:

11.11.87

(51) Int. Cl. : C 09 D 3/80, C 08 G 18/40,
C 08 G 18/62, C 08 G 18/79,
C 08 G 18/72, C 09 D 3/72

(21) Anmeldenummer: 84106929.7

(22) Anmeldetag: 16.06.84

(54) Verfahren zur Herstellung von Überzügen.

(30) Priorität: 24.06.83 DE 3322630

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Straße 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.85 Patentblatt 85/01

(72) Erfinder: Lenz, Werner, Dr.
Heinrich-Baermann-Straße 14
D-6702 Bad Duerkheim (DE)
Erfinder: Sander, Hans, Dr.
Peterstraße 2
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: Moeller, Dieter
Berentrup 5
D-4715 Ascheberg (DE)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 11.11.87 Patentblatt 87/46

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 036 975
EP-A- 0 039 797
EP-A- 0 047 452
EP-A- 0 075 206
EP-A- 0 099 011

B1
EP O 129 813

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeglegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen unter Verwendung von Beschichtungsmitteln, welche als Bindemittel Umsetzungsprodukte von ausgewählten Polyhydroxy-polyacrylatharzen und Polyesterolen als Polyolgemisch mit Isocyanurat- und gegebenenfalls Biuretgruppen aufweisenden, gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit CH-, NH- oder OH-aciden Blockierungsmitteln verkappten Polyisocyanaten einer Funktionalität zwischen 2,5 und 6, mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen enthalten.

In der DE-A 17 20 265 ist ein Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigen Überzügen auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Polyhydroxypolyacrylatharzen, hergestellt durch Copolymerisation von Monoestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit polyfunktionellen aliphatischen Alkoholen, Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit monofunktionellen aliphatischen Alkoholen und/oder anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren in organischer Lösung beschrieben.

Die hier angegebenen Bindemittelkombinationen aus hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzen mit biuretiertem Triisocyanat ergeben hochglänzende, bei niedrigen Temperaturen rasch kratzfest aushärtende, elastische pigmentierte Lackfilme hervorragender Witterungsstabilität. Ein Nachteil dieser Lackmischungen ist allerdings die Tatsache, daß die eingesetzten biuretisierten Triisocyanate aufgrund ihrer Tendenz zur Rückspaltung in die zugrundeliegenden monomeren Diisocyanate und darüber hinaus ihrer ausgeprägten Inhalationstoxizität in Form von Sprühnebeln gewerbehygienisch nicht unbedenklich sind.

Aus der DE-B 16 69 008 ist die Verwendung eines Gemisches aus einem hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisat auf der Basis von Methylmethacrylat, Vinylaromaten, Monoacrylaten und/oder -methacrylaten von Alkanolen, anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, Monomeren mit mindestens einer Hydroxylgruppe im Molekül und eines tertiären Aminogruppen enthaltenden Monomeren und wenigstens einem Polyisocyanat in organischer Lösung als Lack bekannt. Diese Lackmischungen ergeben harte, kratzfeste, schlagzähle, witterungsstabile, gut haftende, gegen Wasser, Lösungsmittel und Chemikalien beständige Filme von hohem Glanz. Als Härter werden hier u. a. urethan-, isocyanurat- und biuretgruppenhaltige aromatische oder aliphatische Polyisocyanate aufgeführt. Es findet sich jedoch kein Hinweis auf isocyanurathaltige, gewerbehygienisch weitgehend unbedenkliche Polyisocyanate mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Als tertiäre Aminogruppen enthaltende Monomere werden solche mit aliphatischen tertiären Aminogruppen hoher Basizität erwähnt. Hierdurch wird zwar die Reaktion zwischen Polyisocyanat und Polyol beschleunigt, andererseits ist über eine relativ geringe Säurebeständigkeit und eine starke Vergilbungsneigung der Lackfilme bei Bewitterung zu erwarten.

In den DE-B 16 68 510, DE-A 24 60 329, DE-B 20 54 239, DE-B 26 03 259, DE-B 26 26 900, DE-B 26 59 853 und DE-A 28 51 613 sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung von in organischer Lösung vorliegenden hydroxylgruppenhaltigen Copolymeraten und zur Herstellung von Überzügen aus Bindemitteln auf Basis dieser Copolymerisate in Kombination mit aliphatischen biuretisierten Triisocyanaten beschrieben. Für die genannten Copolymerisate kommen als hydroxylgruppenhaltige Acrylatmonomere Umsetzungsprodukte von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer verzweigten Umsetzungsprodukte von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer verzweigten aliphatischen Carbonsäure mit 4 bis 26 C-Atomen und gegebenenfalls Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkylkette, als Comonomere Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von Alkanolen mit 1 bis 12 C-Atomen und Styrol oder Alkylstyrol zum Einsatz. Die Einführung der Seitenständigen Hydroxylgruppen über den Glycidylester erfolgt hierbei durch Einpolymerisieren von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppen mit der Glycidylverbindung.

Aus diesen Bindemittelkombinationen lassen sich ebenfalls hochglänzende, rasch härtende, kratzfeste, wasserfeste und elastische Lackfilme hoher Witterungsstabilität herstellen. Nachteilig ist aber wiederum die Tatsache, daß auch hier für die obengenannten gewerbehygienisch nicht völlig unbedenklichen biuretisierten Triisocyanate verwendet werden.

In der DE-A 28 36 612 wird ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf Basis von Bindemitteln aus biuret-, urethan- oder isocyanuratgruppenhaltigen Lackpolyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten aus Hydroxyalkylacrylaten und -methacrylaten mit 2 bis 4 C-Atomen im Acrylatrest, gegebenenfalls substituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat, Acrylsäure- und/oder Hydroxyalkylrest, gegebenenfalls substituiertem Styrol im Alkoholrest, gegebenenfalls α -monoolefinisch ungesättigte Methacrylsäureester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkoholrest, gegebenenfalls α - β -monoolefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure und Acryl- und/oder Methacrylnitril beschrieben. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen vor allem darin, daß diese Bindemittelkombinationen sowohl klare, gut verträgliche Lackmischungen als auch glänzende, schnell trocknende, harte und ausreichend elastische Lackfilme ergeben, wobei die Realisierung dieser vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften, speziell der guten Verträglichkeit mit Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten, zwingend die Verwendung von 5 bis 30 Gew.% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Comonomere im hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharz erfordert. Der Einsatz solcher nitrilgruppenhaltiger Copolymerisate in Polyurethan-Zweikomponenten-Lacken führt jedoch bei länger andauernder thermischer Belastung zu deutlicher Vergilbung, und bei Bewitterung zur Kreidung der pigmentierten Lackfilme. In der Beschreibung ist auch erwähnt, daß als eines der bevorzugten Lackpolyisocyanate u. a. ein Isocyanuratgruppen aufweisendes Polyisocyanat.

anat auf Basis von IPDI, d. h. mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, in Kombination mit den Acrylatharzen eingesetzt werden kann. Derartige Bindemittelkombinationen sind aber weder in den Beispielen beschrieben, noch finden sich in der Beschreibung der DE-A 28 36 612 irgendwelche Hinweise auf die Elastizität, den Härteanstieg in Abhängigkeit von der Zeit, sowie insbesondere die für den Einsatz in der Automobilreparaturlackierung äußerst wichtige Superbenzinfestigkeit der Lackfilme nach einer bestimmten Härtungsdauer.

Der DE-A 29 00 592 sind Umsetzungsprodukte aus Glycidylgruppen enthaltenden Acrylatharzen und hydroxylgruppenhaltigen sekundären Monoaminen zu entnehmen, wobei die Acrylatharze aus Glycidylacrylat und/oder -methacrylat, Vinylaromaten, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern mit 1 bis 12 und/oder Methacrylsäureestern mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkoholrest, gegebenenfalls Hydroxylalkylacrylaten und/oder -methacrylaten mit 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxylalkylrest und gegebenenfalls α,β -monoolefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren statistisch copolymerisiert sind und als Vernetzungskomponenten in Kombination mit Polyisocyanaten, die auch Isocyanuratgruppen aufweisen können, verwendet werden. Die in dieser Anmeldung beanspruchte Acrylatharzkomponente beinhaltet also als funktionelle Gruppen außer vorwiegend sekundären Hydroxylgruppen zwingend tertiäre Aminogruppen. Neben der guten Verträglichkeit dieser Bindemittelkombinationen mit aromatischen Lösungsmitteln werden vor allem die trotz der anwesenden tertiären Aminogruppen überraschend hohen Standzeiten hervorgehoben. Wie für den Fachmann leicht einzusehen, sind diese hohen Standzeiten der Lackmischungen vor allem darauf zurückzuführen, daß die Acrylatharze fast ausschließlich sekundäre Hydroxylfunktionen als reaktive Gruppen enthalten. Daher ist es auch keineswegs überraschend, daß das im Vergleichsbeispiel beschriebene entsprechende Umsetzungsprodukt auf Basis von Diethanolamin, welches primäre Hydroxylgruppen enthält, gegenüber den in dieser DE-A beschriebenen Copolymerisaten mit Polyisocyanaten zu geringe Topfzeiten ergibt. Nach dem hier beschriebenen Verfahren ist es also nicht möglich, für Zweikomponenten-Polyurethanlacke gut brauchbare Acrylatharze, die größere Mengen primärer Hydroxylgruppen neben tertiären Aminogruppen enthalten, zu erhalten. Darüberhinaus besitzen Bindemittel, die stark basische aminogruppenhaltige Copolymerisate aufweisen, die Nachteile einer geringeren — z. B. für Automobilreparaturdecklacke aber dringend erforderlichen — Säurebeständigkeit, sowie starker Vergilbung bei längerer Bewitterung im Vergleich zu aminogruppenfreien Systemen.

Die DE-A 30 10 719 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metalleffektlackierungen verbesserter Witterungsstabilität unter Verwendung von Klarlacken als Decklacke, deren Bindemittel im wesentlichen als Poliolkomponente zwingend aromatenarme Polyesterole und gegebenenfalls Polyacrylatpolyole, als Polyisocyanatkomponente biuret- und/oder isocyanuratgruppenhaltige Addukte mit aliphatischen, gegebenenfalls blockierten Isocyanatgruppen enthalten. Die hierin beschriebenen Klarlacke zeichnen sich speziell durch hohe Rißbeständigkeit bei Bewitterung aus. Der Beschreibung ist allerdings zu entnehmen, daß die Mischungen vorzugsweise dann einzusetzen sind, wenn die Lackhärtung unter Hitzeeinwirkung erfolgt, da bei diesen Bedingungen homogene, klare Lackfilme erhalten werden (vgl. Beispiel 6: Einbrenntemperatur: 80 °C). Besonders gut für den Automobilreparaturssektor geeignete Lacke müssen aber auch problemlos bei Raumtemperatur härtbar sein und in diesem Fall homogene Beschichtungen ergeben. Ein weiterer allgemeiner Nachteil der in dieser Anmeldung beschriebenen Kombinationen aus aromatenarmen Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten ist die relativ langsame Antrocknung und Durchtrocknung solcher Systeme bei Raumtemperatur im Vergleich zu den rasch superbenzinfest trocknenden Polyacrylatpolyol/Polyisocyanat-Kombinationen. Die in den Beispielen der DE-OS 30 10 719 angeführten Lackmischungen werden demnach sämtlich nur bei 80 °C, d. h. bei erhöhter Temperatur, ausgehärtet.

Die DE-A 30 27 776 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger, mit ϵ -Caprolacton modifizierter und mit Polyisocyanaten vernetzbarer (Meth)acrylatharze. Diese Copolymerisate ergeben auch in Kombination mit isocyanuratgruppenhaltigem Polyisocyanat auf Basis von Isophorondiisocyanat — mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen — harte, witterungsstabile, gut auf Metall haftende, elastische, wasser- und chemikalienbeständige Überzüge. Die hier beschriebenen Systeme haben allerdings den Nachteil, daß sie im Falle der Verwendung cycloaliphatischer Polyisocyanate bei hohen Temperaturen (zwischen 110 und 150 °C) eingebrannt werden müssen, d. h. für die Automobilreparaturlackierung nicht in Frage kommen.

Im Gegensatz zu den bisher vorzugsweise in Automobilreparaturdecklacken eingesetzten biuretisierten aliphatischen Polyisocyanaten zeigen isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise durch Trimerisierung von 3-Isocyanato-methyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat (= Isophorondiisocyanat) gemäß der GB-A 1 391 066, DE-A 23 25 826 und 27 32 662 hergestellte Produkte, auch in Form von Aerosolen, nur eine äußerst geringe Inhalationstoxizität, was für die Verwendung bei der Automobilreparaturlackierung von großem Vorteil ist.

Auch Kombinationen aus cycloaliphatischen isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanaten und Biuret- und/oder isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanaten mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen in untergeordneten Mengen, vorzugsweise auf Basis von Hexamethylendiisocyanat ergeben immer noch gewerbehygienisch wesentlich günstigere Eigenschaften als etwa reine biuretisierte aliphatische Polyisocyanate. Das gleiche gilt etwa auch für die in der DE-A 30 33 860 beschriebenen

Polyisocyanate, die durch Trimerisierung von Mischungen aus 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat und Hexamethylendisocyanat in untergeordneten Mengen hergestellt werden. Die genannten Polyisocyanate ergeben alle in Kombinationen mit geeigneten Polyolen Lackfilme hoher Witterungsstabilität und Vergilbungsresistenz.

- 5 Werden die dem Stand der Technik entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharze, wie sie etwa in den oben genannten Anmeldungen DE-B 16 69 008, DE-B 16 68 510, DE-A 24 60 329, DE-B 20 54 239, 26 03 259, 26 26 900, 26 59 853 und DE-A 28 51 613 beschrieben sind, d. h. auf Basis von Hydroxyalkylacrylaten und/oder -methacrylaten mit 2 bis 3 C-Atomen in der Hauptkette des Alkoholrestes, gegebenenfalls kombiniert mit Addukten von Glycidylestern einer verzweigten aliphatischen Monocarbonsäure an Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, mit diesen Isocyanuratgruppen enthaltenden cycloaliphatischen Polyisocyanaten kombiniert, so erhält man hieraus bei allen für Automobilreparaturlackierungen üblichen Härtungstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 80 °C Lackfilme mit unzureichenden mechanischen Eigenschaften und teilweise nicht ausreichender Superbenzinfestigkeit innerhalb praxisüblicher Härtungsdauern. Bei Verwendung von Acrylatharzen mit hohen Hydroxylzahlen (> 100) und vorwiegend aus Monomeren, die Homopolymerisate hoher Glasübergangstemperatur (> 20 °C) ergeben, erhält man bei praxisüblichen Härtungsbedingungen (etwa 7 d/Raumtemperatur oder maximal 30 bis 60 min/80 °C) zwar Lackfilme ausreichender Kratzfestigkeit und in einigen Fällen genügender Benzinfestigkeit, die andererseits aber viel zu spröde sind, d. h. also den Praxisanforderungen nicht genügen. Der Einsatz von Acrylatharzen niedriger Hydroxylzahlen (< 100) mit hohen Anteilen an Monomerbausteinen, die Homopolymerisate niedriger Glasübergangstemperatur (< 5 °C) ergeben, führt entsprechend zu Lackfilmen zwar ausreichender Flexibilität, aber für die Praxis zu geringer Kratzfestigkeit und Superbenzinfestigkeit. Verwendung größerer Katalysatormengen ergibt zwar zum Teil Filme sowohl verbesserter Flexibilität als auch Kratzfestigkeit, die aber noch nicht genügend rasch benzinfest aushärten. Darüberhinaus zeigen die entsprechenden Lackmischungen zu kurze Topfzeiten.
- 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
- Zweikomponentenlacke aus den in der DE-A 17 20 265 beschriebenen Polyhydroxypolyacrylatharzen und isocyanurathaltigen cycloaliphatischen Polyisocyanaten führen ähnlich wie die obengenannten Kombinationen zu Filmen nicht ausreichender Elastizität. Bei Kombination der in der DE-A 28 36 612 beschriebenen Polyhydroxypolyacrylate, die zwingen Nitrilseitengruppen enthalten, mit Isocyanuratgruppen und vorwiegend cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten erhält man, wie oben erwähnt, für Automobilreparaturdecklacke nicht brauchbare Lackschichten zu starker Vergilbungstendenz und nicht ausreichender Witterungsstabilität. Die in der DE-A 29 00 592 beanspruchten, gleichzeitig zwingend Hydroxyl- und tertiäre Aminogruppen aufweisenden Acrylatharze zeigen in Kombination mit diesen Polyisocyanaten, wie oben erwähnt, vor allem Probleme bezüglich ausreichender Säurestabilität der Lackfilme.
- Die der DE-A 30 10 719 und der DE-A 30 27 776 zu entnehmenden Kombinationen aus Polyesterpolyolen, hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzen bzw. mit ϵ -Caprolacton modifizierten hydroxylgruppenhaltigen Poly(meth)acrylaten einerseits und cycloaliphatischen Polyisocyanaten andererseits sind, wie oben erwähnt, für den Einsatz in Automobilreparaturdecklacken vor allem aufgrund der erforderlichen relativ hohen Einbrenntemperaturen und der langsamem Antrocknung wenig geeignet.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung von Überzügen zur Verfügung zu stellen, bei welchem Bindemittel auf Basis Isocyanat-, gegebenenfalls biuretgruppenhaltiger Polyisocyanate einer Funktionalität zwischen 2, 5 und 6, bevorzugt 3 und 5, mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen aufweisender Polyacrylatharze, kombiniert mit Polyesterolen, als Polylgemisch in organischer Lösung zum Einsatz kommen, welche nicht die genannten technischen Nachteile besitzen. Dies bedeutet, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, ausgehend von Lackmischungen genügend langer Topfzeit und hinreichend hoher Festkörpergehalte, bei niedrigen Temperaturen ohne Katalysatorzugabe sehr schnell superbenzfest härtende, nicht vergilbende Filme gleichzeitig hoher Flexibilität, Kratzfestigkeit und Witterungsstabilität bzw. Kreidungsbeständigkeit ergeben.
- Unter Funktionalität im Sinne der vorliegenden Erfindung wird die durchschnittliche Zahl der reaktionsfähigen, gegebenenfalls verkappten Isocyanatgruppen pro Polyisocyanatmolekül verstanden. Überraschenderweise ließ sich die Aufgabe der Erfindung dadurch lösen, daß Überzüge auf Basis von gegebenenfalls teilweise oder vollständig verkappte, bevorzugt unverkappte, Isocyanat- und gegebenenfalls Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanaten einer Funktionalität zwischen 2, 5 und 6, bevorzugt 3 bis 5, mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen durch Umsetzung mit hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten spezieller Zusammensetzung und in organischen Lösungsmitteln löslichen Polyesterolen als Polylgemisch hergestellt werden.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf der Basis von Umsetzungsprodukten
- (A) eines Gemisches aus
- (A1) Polyhydroxypolyacrylatharzen aus Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit monofunktionellen aliphatischen Alkoholen, Monoestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit polyfunktionellen aliphatischen Alkoholen und anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren

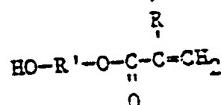
und
 (A2) in organischen Lösungsmitteln löslichen Polyesterpolyolen

mit
 (B) gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit CH-, NH- oder OH-aciden Blockierungsmitteln

- 5 verkappten, Isocyanurat- und gegebenenfalls Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten einer Funktionalität zwischen 2, 5 und 6,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Polyhydroxypolyacrylatharze (A1) 40 bis 99 Gew.% hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate aus

- 10 a) 6 bis 70 Gew.% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel

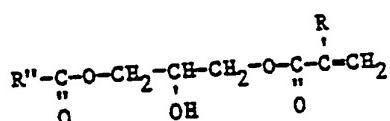


15

wobei

- 20 R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
 R' für einen gerad- oder verzweigtketigen Alkenrest mit 2 bis 18 C-Atomen oder einen bis zu drei cycloaliphatische Gruppen enthaltenden Alkenrest mit 7 bis 17 C-Atomen stehen,
 b) 0 bis 50 Gew.% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel

25

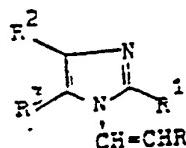


30

wobei

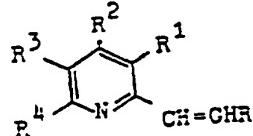
- R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
 R'' für den Alkylrest einer verzweigten aliphatischen Carbonsäure mit 4 bis 26 C-Atomen stehen,
 c) 10 bis 50 Gew.% mindestens eines Alkylesters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, der Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von + 5 °C bis + 120 °C bildet,
 d) 0 bis 10 Gew.% eines Vinylaromaten,
 e) 10 bis 60 Gew.% mindestens eines Alkylesters und/oder bis zu 2 Ethersauerstoffbrücken enthaltenden Alkylglykolesters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, der Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von - 80 °C bis + 4.5 °C bildet,
 f) 0 bis 10 Gew.% eines Amides der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das gegebenenfalls am Amidstickstoff einen oder zwei Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine Carbonylgruppe enthalten können, oder einen oder zwei Phenylreste als Substituenten trägt,
 g) 1 bis 25 Gew.% mindestens einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten, heterocyclischen Verbindung der allgemeinen Formeln (I) bis (VIII)

50

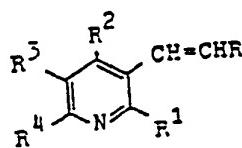


(I)

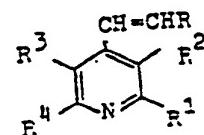
55



60

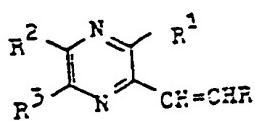
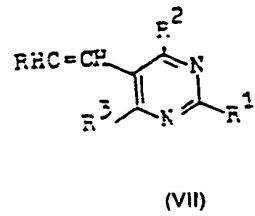
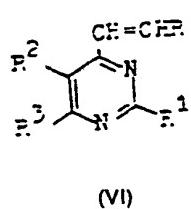
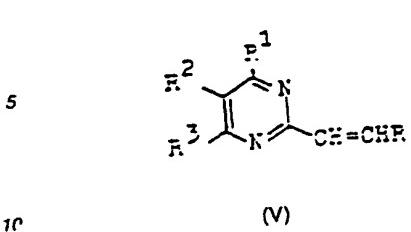


(III)



(IV)

65



wobei

- 25 R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,
R¹, R², R³ und R⁴ untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtketigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen, einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest, eine Gruppe der allgemeinen Formel —R¹—A—R²
- 30 worin
A Sauerstoff oder Schwefel,
R¹ eine Methylen-, Ethylen- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylengruppe und
R² eine Methyl-, Ethyl- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten, eine Halogen- oder Nitrogruppe, sowie eine Gruppe der allgemeinen Formeln —OR^{III}, —COOR^{III}, —SO₂R^{III}, —CONR^{III}R^{IV} oder —SO₂NR^{III}R^{IV},
- 35 worin
R^{III} und R^{IV} untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtketigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest bedeuten, stehen
und außerdem in den Formeln (I), (II), (III), (V), (VI) und (VIII) R² und R³ oder in der Formel (III) R³ und R⁴, in den Formeln (II) und (IV) R³ und R⁴ oder R¹ und R², sowie in den Formeln (II) und (IV) sowohl R³ und R⁴ als auch R¹ und R² gemeinsam mit dem Heterocyclicus einen anellierten, gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten aromatischen Sechsring bilden können,
- 40 h) 0 bis 20 Gew.% unter (a) bis (g) nicht genannter Monomerer, deren einpolymerisierte Reste gegenüber Isocyanatgruppen inert sind,
- 45 50 mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (a) und (b) genannten Prozentzahlen 6 bis 70, die Summe der unter (c), (d) und (g) genannten Prozentzahlen 11 bis 60 und die Summe der Prozentzahlen der unter (a) bis (h) genannten Komponenten 100 beträgt, als Polyesterpolyole (A2) 1-60 Gew.% in üblichen gegenüber Isocyanaten inerten Lacklösungsmitteln oder Lacklösungsmittelgemischen, die im wesentlichen eine polifunktionelle Alkohole mit Molekulargewichten von 62 bis 300 enthalten können,
- 55 60 65 mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (A1) und (A2) genannten Prozentzahlen 100 beträgt und als Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (B) einer Funktionalität zwischen 2, 5 und 6 (B1) 60 bis 100 Gew.% solcher Polyisocyanate, die Isocyanuratgruppen und vorwiegend cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen und (B2) 0 bis 40 Gew.% Biuretgruppen und/oder Isocyanuratgruppen enthaltender Polyisocyanate mit vorwiegend aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (B1) und (B2) genannten Prozentzahlen 100 beträgt, einsetzt.

0 129 813

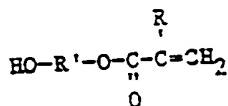
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem Metallteile, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Überzug versehen sind.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Umsetzungsprodukten und deren Aufbaukomponenten ist im einzelnen folgendes auszuführen:

5 (A1) Als Polyhydroxypolyacrylatharze (A1) kommen hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate aus:

a) 6 bis 70 Gew.% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel

10



15

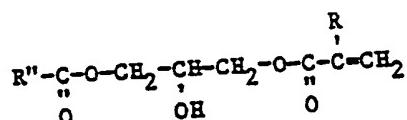
wobei

R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R' für einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylenrest mit 2 bis 18 C-Atomen oder einen bis zu drei cycloaliphatische Gruppen enthaltenden Alkylenrest mit 7 bis 17 C-Atomen stehen.

20 b) 0 bis 50 Gew.% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel

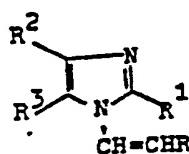
25



wobei

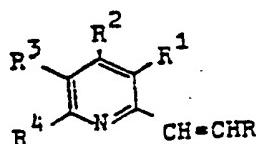
30 R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
R' für den Alkyrest einer verzweigten aliphatischen Carbonsäure mit 4 bis 26 C-Atomen stehen
c) 10 bis 50 Gew.% mindestens eines Alkyesters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, der Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von + 5 °C bis + 120 °C bildet,
d) 0 bis 10 Gew.% eines Vinylaromaten,
35 e) 10 bis 60 Gew.% mindestens eines Alkyesters und/oder bis zu 2 Ethersauerstoffbrücken enthaltenden Alkylglycolesters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, der Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von - 80 °C bis + 4,5 °C bildet,
f) 0 bis 10 Gew.% eines Amides der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das gegebenenfalls am Carbonylstickstoff einen oder zwei Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine Phenylrest als Substituenten trägt,
40 g) 1 bis 25 Gew.% mindestens einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten, heterocyclischen Verbindung der allgemeinen Formeln (I) bis (VIII)

45

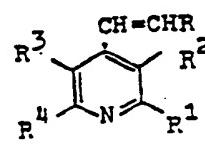
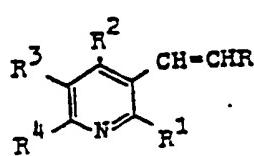


(I)

50



55



60

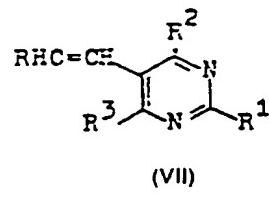
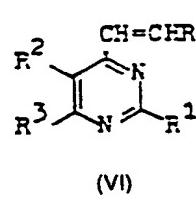
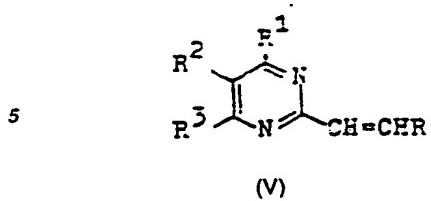
(II)

(III)

(IV)

65

0 129 813



wobei

R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

R¹, R², R³ und R⁴ untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine 20 Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtketigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen, einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest, eine Gruppe der allgemeinen Formel —R¹—A—R⁴ worin

A Sauerstoff oder Schwefel.

25 R' eine Methylen-, Ethylen- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogenen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylengruppe und

R" eine Methyl-, Ethyl- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten, eine Halogen- oder Nitrogruppe, sowie eine Gruppe der allgemeinen Formeln —OR'' , —COOR'' , $\text{—SO}_2\text{R''}$, —CONHR'' oder

30 sowie eine Gruppe der allgemeinen Formeln —OR^{H} , —COOR^{H} , $\text{—SO}_2\text{R}^{\text{H}}$, —CONHR^{H} oder
 $\text{—SO}_2\text{NR}^{\text{H}}\text{R}'^{\text{H}}$,
 worin

R^{III} und R^{IV} untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtketigen Alkyrest mit 3 bis 4 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest

35 bedeuten, stehen
und außerdem in den Formeln (I), (II), (III), (V), (VI) und (VIII) R^2 und R^3 oder in der Formel (III) R^3 und R^4

und außerdem in den Formeln (I), (II), (III), (V), (VI) und (VII) R¹ und R² oder in der Formel (II) R¹ und R², in den Formeln (II) und (IV) R³ und R⁴ oder R¹ und R², sowie in den Formeln (II) und (IV) sowohl R³ und R⁴ als auch R¹ und R² gemeinsam mit dem Heterocyclus einen anellierten, gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten aromatischen Sechsring bilden können.

40 Sechsring- und höheren, h) 0 bis 22 Gew.% unter (a) bis (g) nicht genannter Monomerer, deren einpolymerisierte Reste gegenüber Isocyanatgruppen inert sind,

mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (a) und (b) genannten Prozentzahlen 6 bis 70, die Summe der unter (c), (d) und (g) genannten Prozentzahlen 10 bis 60 und die Summe der Prozentzahlen der unter (a) bis (h) genannten Komponenten 100 beträgt, in Frage.

(a) Als Ester der allgemeinen Formel



55 wobei R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R' für einen gerad- oder verzweigtketigen Alkylenrest mit 2 bis 18 C-Atomen oder einen bis zu drei cycloaliphatische Gruppen enthaltenden Alkylenrest mit 7 bis 17 C-Atomen stehen, eignen sich beispielsweise Monoester zweiwertiger Alkohole, wie Decandiol-1,10, Octandiol-1,8, Pentandiol-1,5, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, 3(4), 8(9)-Dihydroxymethyltricyclo

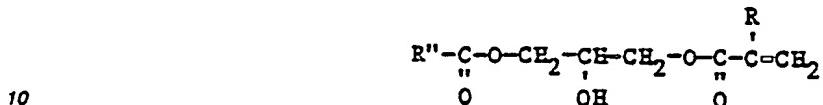
[5.2.1.10²⁻⁶]-decan, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Propandiol-1,2 oder Ethanol-1,2 mit Acrylsäure oder Methacrylsäure z. B. Decandiol-1,10-monoacrylat, Decandiol-1,10-monometacrylat, Octandiol-1,8-monoacrylat, Octandiol-1,8-monomethacrylat, Pentandiol-1,5-monoacrylat, Pentandiol-1,5-monomethacrylat, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexanmonoacrylat, 1,4-Dihydroxymethylcyclohe-

xanmonomethacrylat, 3(4), 8(9)-Dihydroxymethyltricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decanmonoacrylat und -monometacrylat, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3-monoacrylat und -monometacrylat, Butandiol-1,4-monometacrylat, Hexandiol-1,6-monometacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat sowie vorzugsweise

weise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat oder -monomethacrylat und Hexandiol-1,6-monoacrylat oder -monomethacrylat.

Komponente (a) ist im erfahrungsgemäß zu verwendenden Copolymerisat (A1) in einer Menge von 6 bis 70, vorzugsweise 6 bis 50 Gew.% einpolymerisiert.

- 5 (b) Als Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel



wobei R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R* für den Alkylrest einer verzweigten Carbonsäure mit 4 bis 26 C-Atomen stehen, eignen sich z. B. Trimethylessigsäureglycidylester(meth)-acrylat, Versaticsäureglycidylesteracrylat und -methacrylat. Desgleichen eignen sich Gemische der genannten Hydroxyalkylmethacrylate und -acrylate.

Komponente (b) kann in einer Menge von 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.% im Polyhydroxypolyacrylatharz (A1) einpolymerisiert sein. Die Summe der unter (a) und (b) genannten Prozentzahlen beträgt 6 bis 70, vorzugsweise 6 bis 50 Gew.%.

- (c) Als Alkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von + 5 °C bis + 120 °C bilden, kommen z. B. in Frage Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat und i-Butylmethacrylat oder deren Mischungen, wobei Methylmethacrylat und tert.-Butylacrylat bevorzugt sind.

Komponente (c) ist im erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisat (A1) in einer Menge von 10 bis 50, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.% einpolymerisiert.

25 (d) Als Vinylaromaten kommen beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, α - und p -Chlorstyrol, α -, m -, p -Methylstyrol und p -tert.-Butylstyrol oder deren Gemische in Betracht, wobei Styrol bevorzugt ist.

Die Vinylaromatens (d) können im Polyhydroxypolyacrylatharz (A1) in Mengen von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 7 Gew.% einpolymerisiert sein.

- Die Summe der unter (c) und (d) genannten Prozentzahlen beträgt im allgemeinen 10 bis 50,
30 vorzugsweise 25 bis 50 Gew.%.

(e) Als Alkylester und/oder bis zu 2 Ethersauerstoffbrücken enthaltende Alkylglykolester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von -80 bis +4,5 °C bilden, sind beispielsweise Ethylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Ethylglykolacrylat, Ethylglykolmethacrylat, Ethyldiglykolacrylat, Ethyldiglykolmethacrylat, Laurylacrylat und Laurylmethacrylat, oder deren Mischungen geeignet, wobei n-Butylacrylat und i-Butylacrylat bevorzugt sind.

Komponente (e) ist im erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisat (A1) in einer Menge von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.% einpolymerisiert.

- 40 (f) Als Amide der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die am Amidstickstoff gegebenenfalls einen oder zwei Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls eine Carbonylgruppe enthalten können, oder einen oder zwei Phenylreste als Substituenten tragen, kommen beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diisopropylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N,N-Di-n-butylacrylamid und N-(1,1-dimethyl-3-oxo-butyl)-acrylamid (= Diacetonacrylamid), vorzugsweise

45 Acrylamid und Methacrylamid, in Betracht.

Komponente (f) kann im Polyhydroxypolyacrylatharz (A1) in einer Menge von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.% einpolymerisiert sein.

(g) Als polymerisierbare, olefinisch ungesättigte, heterocyclische Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formeln (I) bis (VIII), wobei R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, R¹, R², R³ und R⁴ untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen, einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, wie z. B. Chlor oder Brom, oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest, eine Gruppe der allgemeinen Formel —R¹—A—R², worin A Sauerstoff oder Schwefel, R¹ eine Methylen-, Ethylen- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylengruppe und R² eine Methyl, Ethyl- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen- oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylengruppe bedeuten, eine Halogen- oder Nitrogruppe, sowie eine Gruppe der allgemeinen Formeln —OR³, —COOR³, —SO₂R³, —CONR³R⁴ oder —SO₂NR³R⁴, worin R³ und R⁴ untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest bedeuten, stehen und außerdem in den Formeln (I), (II), (III), (V), (VI) und (VIII) R² und R³, oder in der Formel (III) R³ und R⁴, in den Formeln (II) und (IV) R³ und R⁴ oder R¹ und R², sowie in den Formeln (II) und (IV) sowohl R³ und R⁴ als auch R¹ und R² gemeinsam mit dem Heterocyclus einen anellierten, gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, wie z. B. Chlor oder Brom, oder eine Nitrogruppe

- substituierten aromatischen Sechsring bilden können, kommen z. B. N-Vinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-phenylimidazol, 1-Vinylbenzimidazol, 1-Vinyl-2-ethylimidazol, 1-Propenyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-4-methylimidazol, 1-Vinyl-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinyl-4-nitroimidazol, 1-Vinylimidazol und 1-Propenylimidazol oder deren Mischungen in Betracht, wobei 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und 1-Vinyl-2-phenylimidazol bevorzugt sind. Darüberhinaus sind als olefinisch ungesättigte heterocyclische Verbindungen (g) Vinylheterocyclen der Formeln (II) bis (VIII), beispielsweise 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 6-Methyl-3-vinylpyridin, 2-Vinylchinolin, 2-Vinylisochinolin, 4-Vinylchinolin, 2-Vinylchinoxalin, 4-Vinylchinazolin, 2-Vinylpyrimidin, 4-Vinylpyrimidin und 2-Vinylpyridazin oder deren Gemische geeignet, wobei 3-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin bevorzugt sind.
- Komponente (g) ist im erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisat (A1) in einer Menge von 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.% einpolymerisiert.
- (h) Als unter (a) bis (g) nicht genannte Monomere, deren einpolymerisierte Reste gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, die also unter den beim erfindungsgemäßen Verfahren in Frage kommenden Umsetzungsbedingungen nicht mit Isocyanat- oder verkappten Isocyanatgruppierungen reagieren, seien beispielsweise genannt Vinylester mit 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanat, Vinyllaurat, Vinylbenzoat, Vinylhalogenide, wie z. B. Vinylchlorid, Vinylidenhalogenide, wie etwa Vinylidenchlorid, sowie N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam und Gemische der genannten Monomeren.
- Komponente (h) kann im Polyhydroxypolyacrylatharz in einer Menge von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.% einpolymerisiert sein.
- Die Summe der unter (a) bis (h) genannten Prozentzahlen beträgt 100.
- Das hydroxylgruppenhaltige Copolymerisat (A1) weist im allgemeinen Hydroxylzahlen zwischen 30 und 250, vorzugsweise 50 bis 150 auf.
- Das Polyhydroxypolyacrylatharz (A1) lässt sich aus den Monomeren (a) bis (h) nach üblichen Polymerisationsverfahren, beispielsweise durch kontinuierliche oder diskontinuierliche radikalinitiierte Polymerisation, vorzugsweise diskontinuierlich in organischer Lösung bei Temperaturen zwischen 80 und 160 °C, z. B. in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren herstellen. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Polyhydroxypolyacrylatharze (A1), die im allgemeinen mittlere Molekulargewichte im Zahlenmittel (M_n) zwischen 1 000 und 20 000, bevorzugt zwischen 2 000 und 10 000, bzw. K-Werte (nach Fikentscher) zwischen 12 und 40, vorzugsweise zwischen 15 und 30 aufweisen, zweckmäßigerweise in organischen, gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln gelöst eingesetzt. Derartige geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ester, wie n-Butylacetat, Ethylacetat und Isopropylacetat, Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan und Diethylglykol, Etherester, wie z. B. Ethylglykolacetat, Methylglykolacetat und Butylglykolacetat, Kohlenwasserstoffe, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylool oder Toluol, Ethylbenzol und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, so wie Gemische dieser Lösungsmittel.
- (A2) Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterpolyolen (A2) werden die üblichen Polyesterpolyole verstanden, die mindestens jeweils zwei Ester- und Hydroxylgruppen enthalten und in üblichen organischen gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lacklösungsmitteln bzw. Lacklösungsmitte gemischen löslich sind. Besonders kommen hierfür etwa die bekannten gesättigten Polyesterpolyole und Polycaprolactonpolyole sowie hydroxylgruppenhaltige Alkydharze, aber auch in der Kette Doppelbindungen enthaltende und urethanmodifizierte Polyesterpolyole in Frage.
- Der erfindungsgemäße Einsatz der Polyesterpolyole (A2) neben den oben genannten Polyhydroxypolyacrylatharzen als Komponente (A1) ergibt im Vergleich zu Systemen, die keine Polyesterkomponente enthalten, Lacks mit deutlich höheren Festkörpergehalten bei Spritzviskosität bzw. niedrigeren Viskositäten bei konstantem Festkörpergehalt. Dabei bleiben aber überraschenderweise gleichzeitig die vorteilhaften Eigenschaften der auf reinen Polyacrylaten basierenden Systemen, wie sehr rasche Härtung der Lackschichten bei Raumtemperatur zu superbenzinfesten witterungsbeständigen Filmen hoher Kratzfestigkeit und Flexibilität erhalten.
- Die genannten Polyesterpolyole besitzen im allgemeinen zwischen 30 und 500, vorzugsweise zwischen 50 und 400 liegende Hydroxylzahlen, sowie zwischen 0 und 30, bevorzugt 0 und 15, liegende Säurezahlen und entsprechende Molekulargewichte (M_n) im Zahlenmittel etwa zwischen 250 und 5 000, vorzugsweise zwischen 400 und 3 000. Die durchschnittliche Funktionalität der Polyester liegt im Bereich zwischen 2 und 6, bevorzugt zwischen 2, 3 und 5, wobei unter Funktionalität in diesem Zusammenhang die durchschnittliche Zahl der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen pro Polyester-Molekül verstanden wird. Dieser bevorzugte Funktionalitätsbereich ergibt sich dadurch, daß einerseits zu wenig verzweigte Polyesterpolyole nur schwach vernetzende Lackfilme geringer Härtungsgeschwindigkeit und niedriger mechanischer Festigkeit ergeben, andererseits bei zu stark verzweigten Polyolen Überzüge eines sehr hohen Vernetzungsgrades und damit zu hoher Sprödigkeit resultieren.
- Die Polyesterole lassen sich im allgemeinen nach üblichen Methoden, etwa entsprechend dem Stand der Technik herstellen durch Umsetzung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen, gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Polycarbonsäuren, deren Anhydriden oder

- kurzkettigen Hydroxylalkyl- bzw. Alkylestern mit einem Überschuß an polyfunktionellen aliphatischen und cycloaliphatischen Alkoholen, sowie aromatische Gruppen enthaltenden mehrwertigen Alkoholen mit aliphatisch gebundenen Hydroxylfunktionen. Die ebenfalls erfundungsgemäß zu verwendenden Polycaprolactonpolyole können nach an sich bekannten Verfahren durch Polymerisation von Lactonen, wobei
- 5 polyfunktionelle aliphatische Alkohole als Kettenstarter fungieren, hergestellt werden. Auch die üblicherweise verwendeten nach bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellten hydroxylgruppenhaltigen ölmodifizierten Alkydharze lassen sich erfundungsgemäß als Komponente (A2) einsetzen, wenn sie den o. a. Bedingungen bezüglich Hydroxylzahl, Säurezahl, Molekulargewicht und Funktionalität entsprechen.
- 10 Für die Herstellung der Polyesterpolyole eignen sich als Polycarbonsäuren besonders solche der Formel



- 15 wobei
R einen n-wertigen gesättigten, gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls ungesättigte cycloaliphatische Gruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12, bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, und
20 n eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 2 bedeuten und die Carboxylgruppen mit jeweils unterschiedlichen Kohlenstoffatomen von R verknüpft sind.
Zum Einsatz hierfür kommen z. B.: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebazinsäure, Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endoethylentetrahydrophthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-1,5-dicarbonsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, und in untergeordneten Mengen auch Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure, wobei Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und Adipinsäure besonders bevorzugt sind.
- 25 30 Als für die Umsetzung mit überschüssigen mehrwertigen Alkoholen geeignete Polycarbonsäureanhydride kommen beispielsweise die Anhydride der Bernsteinsäure, Hexahydrophthalsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endoethylentetrahydrophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, in untergeordneten Mengen der Maleinsäure und Citraconsäure, sowie das Dianhydrid der Pyromellithsäure in Frage, wobei die Anhydride der Hexahydrophthalsäure und Phthalsäure bevorzugt sind.
35 Zur Herstellung der Polyester eignen sich zum Beispiel folgende Alkohole einer Funktionalität zwischen 2 und 4 und eines Molekulargewichtsbereiches von 62 bis 300:
Zweiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Decandiol-1,10, 2-Methylpentandiol-1,5, 2-Ethylbutandiol-1,4, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Cyclohexandiol-1,4, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, 1,4-Dihydroxyethylcyclohexan, 1,3-Dihydroxymethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydicyclohexylpropan, 4,4'-Dihydroxymethylidicyclohexylpropan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydicyclohexylpropan, 3(4),8(9)-Dihydroxymethyltricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decan, 1,4-Dihydroxymethylbenzol, zweifach oxethyliertes Hydrochinon, zwei- und vierfach oxethyliertes Bisphenol A (= 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan) und das Esterdiol aus 2,2-Dimethylpropan-1,3 und 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure, sowie drei- und mehrwertige Alkohole wie Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit, wobei Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol-1,3, Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol und Trimethylolpropan bevorzugt sind.
- 40 45 50 Die Herstellung derartiger geeigneter Polyesterpolyole kann gemäß dem Stand der Technik erfolgen, wie er etwa in der einschlägigen Literatur beschrieben ist:

1. Johannes Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1943
- 55 2. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 14 (1963), S. 80 bis 106
3. Hans Wagner/Hans Friedrich Sarx, Lackkunstharze, 5. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1971
4. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hrsg. E. Müller, Bd. XIV/2, Makromolekulare Stoffe, Teil 2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, S. 1 bis 47.
- 60 65 Neben den hier erwähnten erfundungsgemäß zu verwendenden Polyesterpolyolen lassen sich als Komponente (A2) auch die gebräuchlichen durch Polyaddition von ε-Caprolacton oder seinen Derivaten an polyfunktionelle Alkohole herzustellenden Polycaprolactonpolyole verwenden.
Die für das erfundungsgemäß Verfahren einzusetzenden Polycaprolactonpolyole weisen im allgemeinen zwei bis vier endständige Hydroxylgruppen auf und werden, wie u.a. in der US-A 3 169 945 beschrieben, durch kationische Polymerisation z. B. von ε-Caprolacton unter Verwendung von Alkoho-

0 129 813

- len einer Funktionalität von zwei bis vier als Initiatoren (= Starter) hergestellt. Als derartige Initiatoren werden Diole, wie etwa Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und gemischte Poly(oxyethylen-oxypropylen) glykole, Triole, wie Trimethylopropan, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol und Tetrole, wie beispielsweise Pentaerythrit eingesetzt.
- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polycaprolactonpolyole besitzen Molekulargewichte im Zahlenmittel (M_n) etwa zwischen 250 und 4 000, bevorzugt zwischen 500 und 3 000. Polycaprolactondiole werden bevorzugt in Abmischung mit höherfunktionellen Polycaprolactonpolyolen eingesetzt, so daß eine durchschnittliche Funktionalität etwa zwischen 2, 3 und 4, vorzugsweise 2, 3 und 3, erreicht wird. Ebenso bevorzugt ist der erfindungsgemäße Einsatz von Polycaprolactonpolyolen mit den erstgenannten Polyesterpolyolen derartig, daß eine durchschnittliche Gesamtfunktionalität der Komponenten (A2) von 10 vorzugsweise zwischen 2, 3 und 5 resultiert, wobei Funktionalität die bereits zuvor angegebene Bedeutung haben soll.
- Die hydroxylgruppenhaltige Bindemittelkomponente (A) besteht allgemein aus 40 bis 99 Gew.%, bevorzugt 45 bis 95 Gew.% eines oder mehrerer Polyhydroxypolyacrylate (A1) und 1 bis 60 Gew.% vorzugsweise 5 bis 55 Gew.% eines oder mehrerer löslicher Polyesterpolyole (A2). Daneben kann die Komponente (A2) — etwa herstellungsbedingt — noch untergeordnete Mengen anderer niedermolekularer Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen enthalten. Als solche seien etwa die zur Herstellung der Polyesterpolyole eingesetzten polyfunktionellen Alkohole des Molekulargewichtsbereichs von 62 bis 300 genannt, die in den erfindungsgemäßen Lackmischungen als reaktive Verdünnung fungieren können, d. h. letztlich in die gehärteten Überzüge eingebaut werden. Die Mitverwendung dieser niedermolekularen Polyole beschränkt sich jedoch auf Mengen von maximal 10 Gew.% der Komponente (A2).
- 15 Die erfindungsgemäße Polyolkomponente (A) weist Hydroxylzahlen von insgesamt 30 bis 250, vorzugsweise von 50 bis 170 auf. Sie kann durch einfaches Abmischen des in organischer Lösung vorliegenden Polyhydroxypolyacrylatharzes (A1) mit der lösungsmittelfreien Polyesterpolyolkomponente (A2) hergestellt werden, wobei dieses Verfahren im Falle des Vorliegens bei Raumtemperatur flüssiger Polyester zu bevorzugen ist. Bei Verwendung fester Polyesterole ist es dagegen günstiger, beide Komponenten (A1) und (A2) in organischer Lösung miteinander zu mischen. Ebenfalls möglich ist es, das erfindungsgemäße Polyhydroxypolyacrylatharz (A1) bei Anwesenheit der Polyesterolkomponente (A2) in 20 organischer Lösung aus den Monomeren (a) bis (h) zu polymerisieren, wie es beispielsweise in der DE-A 23 14 044 beschrieben ist. Hierzu wird das Polyesterol, gegebenenfalls nach Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln entweder teilweise oder vollständig vorgelegt und anschließend die Monomerenmischiung samt Katalysator zudosiert und, wie bereits beschrieben, polymerisiert. Noch fehlende Anteile an Polyesterpolyol oder Lösungsmittel können nach der Polymerisation zur vorliegenden Mischungen 25 hinzugefügt werden. Man kann die Polymerisation selbstverständlich auch in Anwesenheit eines teilweise ungesättigten Polyesterols, für dessen Herstellung etwa untergeordnete Mengen an Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure verwendet werden, durchführen. Hierbei sind allerdings, wie aus der JA-A 75-22092 und der DE-A 26 44 550 sowie 26 44 691 hervorgeht, nur Polyesterpolyole einsetzbar, die durchschnittlich maximal eine Doppelbindung, bevorzugt weniger als 0,8 Doppelbindungen pro Molekül enthalten, 30 einsetzbar. Bei höheren Konzentrationen an vernetzenden Doppelbindungen im Polyesterpolyol führt die Copolymerisationsreaktion im allgemeinen zu vernetzten bzw. gellerten und damit unbrauchbaren Produkten. Nach Durchführung der Acrylatpolymerisation können gegebenenfalls noch fehlende Anteile an Polyesterpolyol oder Lösungsmittel zur vorliegenden Mischung hinzugefügt werden.
- 35 Als organische Lösungsmittel für die Abmischung der Komponenten (A1) und (A2), die Herstellung von (A1) in Gegenwart von (A2) bzw. die Verdünnung des Polyolgemisches (A) eignen sich die bereits genannten gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lacklösungsmittel, in welchen die Polyhydroxypolyacrylatharze (A1) gelöst vorliegen.
- (B) Als erfindungsgemäß zu verwendende, gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit CH_2 -, NH - oder OH -acidem Blockierungsmitteln verkappte, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate einer 40 Funktionalität zwischen 2, 5 und 6, vorzugsweise zwischen 3 und 5, eignen sich solche mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Bevorzugt sind dabei derartige Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanate, die aus 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (= Isophoroniisocyanat = IPDI) als monomerem Diisocyanat erhalten werden. Die Herstellung derartiger Isocyanuratgruppen enthaltender Polyisocyanate kann z. B. nach üblichen Methoden erfolgen, wie sie beispielsweise in den GB-PS 1 391 066, DE-A 23 25 826 oder DE-A 27 32 662 beschrieben sind, z. B. durch 45 Trimerisierung des Diisocyanats bei Temperaturen zwischen ca. 40 und 120 °C in Anwesenheit von Katalysatoren, wie etwa Metallverbindungen, z. B. Metallnaphthenaten, Erdalkaliacetaten, -formiaten und -carbonaten, Metallalkoxiden und Eisenacetylacetat, bevorzugt sekundären und tertiären Aminen, wie Aziridinen in Kombination mit Trialkylaminen oder Triethylendiamin, kombiniert mit Propylenoxid.
- 50 Ebenfalls in Frage kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate etwa auf Basis von 1,4-Diisocyanatcyclohexan (= Cyclohexan-1,4-diisocyanat) und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (= Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat).
- Auch Kombinationen der hier genannten bevorzugten cycloaliphatischen isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanate (B1) mit Biuretgruppen enthaltenden Isocyanataddukten (B2), die vorwiegend 55 aliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Als bevorzugtes

0 129 813

Polyisocyanat (B2) sei hier vor allem das seit langem bekannte und, wie oben erwähnt, speziell in Zweikomponenten-Polyurethanlacken für den Automobilreparatursektor eingesetzte biuretisierte Hexamethylen-diisocyanat genannt. Seine Herstellung erfolgt, wie beispielsweise in DE-C 1 101 394, DE-C 1 104 394, DE-C 1 174 759, DE-C 1 174 760, DE-C 1 227 004, DE-C 1 227 007, der GB-A 1 044 932 und C 1 104 394.

- 5 der DE-A 1 931 055 beschrieben, etwa durch Einwirkung von freiem oder gebundenem Wasser (z. B. als
Kristallwasser oder in Form von Ameisensäure), primären aliphatischen Monoaminen oder tertiären
aliphatischen Monoalkoholen bei Temperaturen zwischen 80 und 200 °C auf Hexamethylendisocyanat
und anschließendes Entfernen des überschüssigen Diisocyanates mittels Vakuumdestillation im Dünn-
schichtverdampfer. Als erfindungsgemäß einzusetzende Isocyanatkomponenten (B2) eignen sich eben-
falls Isocyanatgruppenhaltige Polyisocyanate mit vorwiegend aliphatisch gebundenen Isocyanatgrup-
pen, wobei speziell das durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat erhaltene Isocyanataddukt
bevorzugt ist. Diese Produkte können z. B. durch katalytische Trimerisierung eines Teils der Isocyanat-
gruppen von organischen Diisocyanaten, wie beispielsweise in der DE-C 1 201 992, den DE-A 1 644 809,
DE-A 1 670 667, DE-A 2 325 826, DE-A 2 616 415, DE-A 2 616 416, DE-A 2 644 684, DE-A 2 724 914 und
15 DE-A 2 806 731 beschrieben, hergestellt werden.

Die Komponente (B) setzt sich zusammen aus 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-%, solcher Polyisocyanate (B1), die Isocyanuratgruppen und vorwiegend cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen, und 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% der oben genannten Biuretgruppen und/oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate (B2) mit vorwiegend aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die Summe der unter (B1) und (B2) genannten Prozentzahlen 100 beträgt.

100 beträgt.
 Anstelle der obengenannten Mischungen aus den Polyisocyanatkomponenten (B1) und (B2) sind für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate (B) mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, welche sowohl cycloaliphatische als auch aliphatische Diisocyanate in eingebauter Form enthalten, verwendbar. Als cycloaliphatische Diisocyanate kommen etwa 1,4-Diisocyanatocyclohexan und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, bevorzugt aber Isophorondiisocyanat, als aliphatisches Diisocyanat vorzugsweise Hexamethylendiisocyanat in Frage. Diese gemischte Diisocyanatmischung wird im allgemeinen, wie z. B. in der DE-A 30 33 860 beschrieben, durch Trimerisierung des Diisocyanatgemisches bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C und bevorzugtem Einsatz geeigneter Hydroxylgruppen-substituierter quaternärer Ammoniumhydroxide hergestellt. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete gemischte isocyanuratähnliche Addukte enthalten beispielsweise 60 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 98 Gew.-% cycloaliphatisches Diisocyanat, vorzugsweise Isophorondiisocyanat, und 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% aliphatisches Diisocyanat, vorzugsweise Hexamethylendiisocyanat eingebaut, wobei die Summe der unter 1) und 2) angegebenen Prozentzahlen 100 beträgt.
 Selbstverständlich sind für das erfindungsgemäße Verfahren sämtliche vorgenannten Polyisocyanat-Kombinationen eingesetztbar.

Addukte in allen möglichen Kombinationen einsetzbar.
Der erfindungsgemäße Einsatz derartiger Polyisocyanatmischungen, die in untergeordneten Mengen

Der erfundungsgemäße Einsatz derartiger Cycloaliphatischer Trimerisate, d.h. biuretgruppenhaltige Addukte mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen — etwa auf Basis von Hexamethylendiisocyanat — bzw. Trimerisate aus cycloaliphatischen und in geringeren Mengen aliphatischen Diisocyanaten — etwa Isophorondiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat — umfassen, kann in gewissen Fällen vorteilhaft sein: bedingt durch die teilweise Verwendung aliphatischer Isocyanataddukte können Lackfilme besonders hoher Elastizität und Vernetzungsgeschwindigkeit resultieren, wobei überraschenderweise die durch den Einsatz cycloaliphatischer Trimerisate implizierten Vorteile, wie etwa ein hohes Härteneiveau der Lackfilme und ein relativ günstiges pot life sowie vor allem eine niedrige Inhalationstoxizität der Lackmischungen weitgehend erhalten bleiben.

Als für die Lackpolyisocyanate (B) zu verwendende Blockierungsmittel kommen in Frage:
 CH₃, NH- oder OH-acide Blockierungsmittel wie z. B. Malonsäuredialkylester, Acetessigsäuredialkylester, Acetylaceton, ϵ -Caprolactam, Pyrrolidon, Phenole, p-Hydroxybenzoësäureester, Cyclohexanol, t-Butanol, bevorzugt Oxime wie Benzophenonoxim, Cyclohexanonoxim, Methylethylketoxim, Dimethylketoxim, hingegen bevorzugt sind dabei Methylethylketoxim und Dimethylketoxim.

toxin, besonders bevorzugt sind dabei Methylentekoxin und Dimethylekoxin. Die Komponente (B) kann unverkappt, teilweise oder vollständig verkappt sein. Bevorzugt sind unverkappte Polyisocyanate.

55 Die Mengenverhältnisse der erfundungsgemäß zu verwendenden Bindemittelkomponenten Polyhydroxypolyacrylat (A1), Polyesterpolyol (A2) sowie Polyisocyanat bzw. Polyisocyanatgemisch (B) werden zweckmäßigerverweise so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von — gegebenenfalls verkappten — Isocyanatgruppen zu reaktionsfähigen Hydroxylgruppen zwischen 0.25 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 0.5 : 1 und 2 : 1, liegt.

Die Herstellung von Überzügen nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erfolgt durch Vermischen der Komponenten (A) und (B), zweckmäßigerweise gelöst in organischem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, gegebenenfalls Zusatz von Pigmenten, wie üblichen Weiß- und Schwarzpigmenten, etwa Titandioxiden (Rutil), Zinksulfiden und Ruß oder Buntpigmenten, z. B. Cadmiumsulfid, Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromoxid, Benzidingerb, Phthalocyaninblau, Phthalocyaningrün, Thioindigo und Chinacridonen, z. B. in Mengen von bis zu 250 %, bezogen auf Gesamtmenge Bindemittel (= Komponenten (A) und (B)), sowie anderer für die Verarbeitung von 2-Komponentenlacken üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe

und Auftragen auf das zu überziehende Substrat. Prinzipiell können auch Katalysatoren, wie z. B. Metallverbindungen, etwa Blei-, Zink- und Kobaltnaphthenate, Blei-, Zinn- und Calciumoctoat, Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinnlaurat, Eisenacetylaceton und Basen wie Triethylendiamin und Diethylethanolamin in Mengen von ca. 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtbindermittelmenge, verwendet werden, jedoch erfolgt die Herstellung der Überzüge vorzugsweise ohne Katalysatorzugabe, da es, wie bereits erwähnt, ein überraschender Vorteil der erfindungsgemäßen Lackmischungen ist, daß sie ohne Beschleuniger sehr rasch zu harten, kratzfesten und superbenzinfesten Schichten aushärten und dabei dennoch praxisgerechte Topfzeiten ergeben.

Als Auftragsmethoden kommen die üblichen in Betracht, beispielsweise Spritzen, Tauchen, Streichen oder Walzen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich beispielsweise Metallteile aus Aluminium, Zink, Zinn, Eisen und Stahl, wie Stahibleche, oder verzinkte Stahibleche und Aluminiumbleche, darüberhinaus auch andere Substrate wie etwa Holz, Papier, Beton und Kunststoffe, z. B. PVC und Polyamid beschichten.

Die Härtung der Überzüge kann nach dem Auftragen auf das Substrat in üblicher Weise erfolgen, beispielsweise bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden bis 7 Tagen, oder zweckmäßigerverweise nach Ablüften bei Raumtemperatur, bei Temperaturen von etwa 60 bis 80 °C innerhalb von 20 bis 60 Minuten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Überzüge mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erhalten. Die erfindungsgemäß erhaltenen Überzüge zeichnen sich insbesondere durch hohe Kratzfestigkeit, ausgezeichnete Superbenzinfestigkeit nach relativ kurzen Trocknungszeiten, gleichzeitig hohe Elastizität, guten Glanz und hervorragende Witterungsstabilität bei rascher Härtung und relativ langen Topfzeiten sowie hohen Festkörpergehalten bei Spritzviskosität der zugrundeliegenden Lackmischungen aus.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

Herstellung der Polyhydroxypolyacrylatharze

Die Herstellung der Polyacrylatharze A bis C erfolgt entsprechend dem Stand der Technik.

In einem mit Blattrührer, Rückflußkühler, Zulaufgefäß, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß werden 100 Teile n-Butylacetat/Xylool 1 : 1 auf 100 °C erhitzt. Unter Einhalten dieser Temperatur und starkem Rühren wird eine Lösung von 77,5 Teilen Butandiol-(1,4)-monoacrylat, 42,5 Teilen Hydroxyethylacrylat, 75 Teilen Methylmethacrylat, 90 Teilen t-Butylacrylat, 190 Teilen n-Butylacrylat und 25 Teilen 1-Vinylimidazol sowie 10 Teilen Azodiisobuttersäurenitril in 130 Teilen n-Butylacetat/Xylool 1 : 1 mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit unter Luftausschluß (im schwachen Stickstoffstrom) innerhalb eines Zeitraumes von 4 Stunden zugetropft. Anschließend werden zur Nachpolymerisation noch 2,5 Teile Azodiisobuttersäurenitril in 75 Teilen n-Butylacetat/Xylool 1 : 1 im Verlauf von 2 Stunden gleichmäßig zudosiert.

Das erhaltene Polyacrylatharz besitzt folgende Kennzahlen :

Hydroxylzahl = ca. 102 (bez. auf fest)

Viskosität bei 23 °C = 2 750 mPa · s

K-Wert (3 %ig in Dimethylformamid) = 21,8.

Polyacrylatharz B

Die Herstellung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei Polyacrylatharz A mit dem Unterschied, daß die nachstehend genannten Comonomeren eingesetzt werden : 103 Teile Hydroxyethylacrylat, 50 Teile Methylmethacrylat, 152 Teile t-Butylacrylat, 192,5 Teile n-Butylacrylat und 2,5 Teile Acrylsäure. Die Kennzahlen des Copolymerisates lauten :

Hydroxylzahl = ca. 98.

Säurezahl = 6,5.

Viskosität bei 23 °C = 3 400 mPa · s ;

K-Wert (3 %ig in Dimethylformamid) = 23,2.

55 Polyacrylatharz C

In einem wie oben beschriebenen Reaktionsgefäß wird eine Mischung aus 100 Teilen Ethylglykolacetat, 200 Teilen Xylool und 149 Teilen Glycidylester von α,β -Dialkylalkanmonocarbonsäuren der Bruttoformel $C_{13}H_{24}O_3$ auf 135 °C erhitzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur ein Gemisch aus 101 Teilen Methylmethacrylat, 94 Teilen Hydroxyethylmethacrylat, 111 Teilen Styrol, 44 Teilen Acrylsäure, 1,5 Teilen t-Dodecylmercaptan und 5 Teilen Di-tert.-Butylperoxid im Verlauf von 2 Stunden mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit zugetropft und die Harzlösung noch 6 Stunden bei 135 °C nachreagieren lassen. Die Polymerisatlösung mit einem Festkörpergehalt von 60 % wird mit Xylool auf 50 % Feststoffgehalt verdünnt und besitzt eine Auslaufzeit von 250 sec im DIN-Becher 4 bei 23 °C. Weitere Kennzahlen :

0 129 813

OH-Zahl (bez. auf fest) = ca. 150.
Säurezahl = ca. 7.
K-Wert = 23.9.

5 Polyesterol A

- In ein mit Blattrührer, Füllkörperkolonne mit Kühler sowie Vakuumvorrichtung und Vorlagegefäß, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehenes Reaktionsgefäß werden 1314 Teile Adipinsäure, 90 Teile Phthalsäureanhydrid, 524 Teile Trimethylolpropan und 708 Teile Propandiol-1,2 eingefüllt. Die Mischung wird unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen und bei Normaldruck unter Röhren und langsamer Temperatursteigerung bis auf maximal 180 °C so lange verestert, bis etwa 290 Teile Wasser abdestilliert sind. Anschließend setzt man die Veresterung unter Vakuum (ca. 150 bis 200 mbar) fort, bis eine Säurezahl von < 4 erreicht ist. Der Polyester wird nun auf 70 bis 80 °C abgekühlt und unter Röhren in Xylol/n-Butylacetat 1 : 1 gelöst, wobei ein Festkörpergehalt von ca. 62 % eingestellt wird. Die Lösung besitzt eine Auslaufzeit von 40 Sekunden im DIN-4-Becher bei 23 °C und eine Hydroxylzahl von ca. 215 (bez. auf fest).

Polyesterol B

- 20 Es wird ebenso verfahren, wie für Polyesterol A beschrieben, mit dem Unterschied, daß die obengenannten Einsatzstoffe in den nachstehend angegebenen Mengen verwendet werden: 1314 Teile Adipinsäure, 177 Teile Phthalsäureanhydrid, 321 Teile Trimethylolpropan und 843 Teile Propandiol-1,2. Das resultierende Polyesterol (62 %ig in Xylol/n-Butylacetat 1 : 1) besitzt folgende Kennzahlen:
Auslaufzeit im DIN-4-Becher bei 23 °C = Sekunden;
25 Säurezahl = ca. 3;
Hydroxylzahl = ca. 170 (bez. auf fest).

Polyesterol C

- 30 In der für die Herstellung von Polyesterol A verwendeten Apparatur werden 1232 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid, 292 Teile Adipinsäure, 281 Teile Trimethylolpropan, 279 Teile Ethylenglykol, 403 Teile 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan und 234 Teile 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 bei bis auf maximal 200 °C ansteigender Temperatur verestert, bis ca. 190 Teile Wasser abdestilliert sind. Anschließend läßt man bei 200 °C im Vakuum weiter reagieren, bis eine Säurezahl von ca. 10 erreicht ist und verdünnt das erhaltene
35 Polyesterol, wie oben beschrieben, mit Xylol/n-Butylacetat 1 : 1. Das Produkt hat folgende Kennzahlen:
Auslaufzeit im DIN-4-Becher bei 23 °C, 50 %ig in Xylol/n-Butylacetat 1 : 1 = 25 Sekunden;
Hydroxylzahl = ca. 105 (bez. auf fest).

Verwendete Polyisocyanate

- 40 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Überzüge werden folgende Polyisocyanatkomponenten (B) eingesetzt:

Polyisocyanat I

- 45 Isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen auf Basis von Isophorondiisocyanat, 70 %ig in Xylol/Ethylglykolacetat 1 : 1; NCO-Gehalt = ca. 12 %.

Polyisocyanat II

Biuretgruppenhaltiges Polyisocyanat mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, 75 %ig in Xylol/Ethylglykolacetat 1 : 1; NCO-Gehalt = ca. 16,5 %.

Polyisocyanat III

Isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, lösungsmittelfrei; NCO-Gehalt = ca. 22 %.

60 1. Prüfung unpigmentierter Zweikomponenten-Reaktionslacke:

Die obengenannten Polyacrylatharze und Polyesterole A bis C werden, wie in Tabelle 1 angegeben, mit den Polyisocyanaten I bis III kombiniert und die Eigenschaften der hieraus erhaltenen Klarlackfilme ermittelt.

- 65 Dazu werden jeweils die in Tabelle 1 genannten Mengen an Copolymerisat- und Polyesterlösung mit

0 129 813

Festkörpergehalten von ca. 62 % für die Beispiele 1 bis 7 und die Vergleichsbeispiele 8 bis 10 sowie ca. 50 % für die Vergleichsbeispiele 11 und 12 mit den in der Tabelle 1 angegebenen stöchiometrischen Mengen an Polyisocyanat bzw. Polyisocyanatgemisch ($\text{OH}/\text{NCO} = 1 : 1$) gründlich vermischt und anschließend mit n-Butylacetat auf Spritzviskosität (Auslaufzeit 20 sec., DIN-Becher 4 bei 23 °C) verdünnt.

- 5 Bei den Vergleichsbeispielen 10 und 12 wird zusätzlich noch je eine Formulierung unter Katalysatorzugeabe (24 Teile 1 %ige Lösung von Dibutylzinndilaurat in n-Butylacetat, entsprechend 0,07 % fest/fest, und 37 Teile 4 %ige Lösung von Calciumoctoat in n-Butylacetat, entsprechend 0,43 % fest/fest) hergestellt. Die Mischungen werden anschließend auf Stahlbleche mit einer Trockenschichtdicke von 40 bis 50 µm aufgespritzt. Die Härtung der Lackschichten erfolgt entweder 1 Tag und 7 Tage bei Raumtemperatur oder 10 nach 30 Minuten Ablüften bei Raumtemperatur sowohl 30 Minuten als auch 60 Minuten bei 80 °C im Umluftofen. Für die Härtung von 7 Tagen bei Raumtemperatur und 60 Minuten bei 80 °C werden jeweils die Pendelhärte nach König, die Kratzfestigkeit und Erichsentiefung, für die Härtung von 1 Tag bei Raumtemperatur die Pendelhärte nach König und für 30 Minuten bei 80 °C die Pendelhärte und die Erichsentiefung geprüft. Die Prüfergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 15 Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zeigen die erfundungsgemäß hergestellten Klarlackfilme ohne Verwendung von Katalysator gleichzeitig rasche Härtung, hohe Endhärte, Kratzfestigkeit und Elastizität sowohl bei Raumtemperaturtrocknung als auch bei forciertter Trocknung. Die entsprechend aus einem Polyesterpolyol (Vergleichsbeispiel 8) oder Polyacrylharzen (Vergleichsbeispiele 9 bis 12) gemäß Stand der Technik und dem isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanat I erhaltenen Filme zeigen — auch bei 20 Einsatz hoher Katalysatormengen — ein weit weniger günstiges Eigenschaftsspektrum als die erfundungsgemäß Überzüge, etwa nicht ausreichende Elastizität bei hoher Härte und Kratzfestigkeit oder umgekehrt.

2. Prüfung der pigmentierten Zweikomponenten-Reaktionslacke (entsprechen Beispielen 1 bis 7 und Vergleichsbeispielen 8 bis 12)

- 25 400 Teile der Copolymeratlösungen mit Festkörpergehalten von ca. 62 % für die Beispiele 1 bis 7 sowie die Vergleichsbeispiele 8 bis 10 und von ca. 50 % für die Vergleichsbeispiele 11 und 12 werden mit 350 Teilen Titandioxid (Rutil) und 120 Teilen eines Lösungsmittelgemisches von n-Butylacetat/Xylool/Ethylglykolacetat 4 : 4 : 2 zu einem Lack angerieben. Zu dem pigmentierten Lackansatz werden jeweils die in Tabelle 1 angegebenen stöchiometrischen Mengen an Polyisocyanatlösung bzw. Polyisocyanatgemisch zugegeben und die erhaltenen Lacke mit dem oben angegebenen Lösungsmittelgemisch auf Spritzviskosität (Auslaufzeit 20 sec., DIN-Becher 4 bei 23 °C) verdünnt. Für die Vergleichsbeispiele 10 und 12 wird zusätzlich noch je eine Formulierung unter Zugabe eines Katalysatorgemisches aus 24 Teilen 35 1 %iger Lösung von Dibutylzinndilaurat (entsprechend 0,07 % fest auf Bindemittel) und 37 Teilen 4 %iger Lösung von Calciumoctoat in n-Butylacetat (entsprechend 0,43 % fest auf Bindemittel) hergestellt. Die Lacke werden anschließend mit einer Trockenschichtdicke von ca. 50 µm auf Stahlbleche aufgespritzt. Die lackierten Bleche werden 30 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend 60 Minuten bei 80 °C im Umluftofen, außerdem 7 Tage bei Raumtemperatur getrocknet. Es wird jeweils die 40 Pendelhärte nach König gemäß DIN 53 157, die Kratzfestigkeit gemäß DIN 53 230, die Erichsentiefung nach DIN 53 156 sowie die Superbenzinfestigkeit (jeweils nach Trocknung von 60 Minuten bei 80 °C und nach 4 Tagen Raumtemperaturtrocknung) der gehärteten Lackfilme, außerdem der Festkörpergehalt der fertigen Lackmischungen bei Spritzviskosität (s. o.) sowie ihr pot life geprüft, wobei hierunter die Zeit bis zur Gellierung der genannten Lösungen bei 23 °C verstanden wird.

- 45 Zur Prüfung der Superbenzinfestigkeit läßt man einen mit Superbenzin getränkten Wattebausch 5 Minuten auf den gehärteten Lackfilm einwirken, wobei die Watte während dieser Zeit mit einem Glasschälchen abgedeckt wird. Nach Entfernen des Wattebausches wird 35 Minuten abgelüftet und anschließend bewertet (Benotung 0 bis 5 entsprechend DIN 53 230).

- Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die pigmentierten Lacke der Beispiele 1 bis 7 und der Vergleichsbeispiele 8 bis 12 ergeben hochglänzende glatte Lackschichten. Aus Tabelle 2 geht eindeutig hervor, daß die erfundungsgemäß Lackmischungen ohne Katalysatorzugabe sehr rasch zu harten, kratzfesten Filmen hoher Elastizität und hervorragender Superbenzinbeständigkeit aushärten und gleichzeitig verarbeitungsgerechte Topzeiten ergeben. Weiterhin zeigen die erfundungsgemäß Lacke für den Einsatz auf dem Automobilireparatursektor interessante relativ hohe Festkörpergehalte. Die 50 Vergleichsbeispiele 8, 9 und 11 führen einerseits zwar zu ebenso harten, teilweise kratzfesten, andererseits jedoch viel zu spröden Lackschichten, in einem Fall (Vergleichsbeispiel 9) sogar geringerer Superbenzinfestigkeit. Die stark katalysierten Lackmischungen der Vergleichsbeispiele 10 und 12 ergeben zum Teil deutlich elastischere Schichten bei gleicher Härte und guter Kratzfestigkeit, jedoch liegen sowohl die Elastizität als auch die Benzinbeständigkeit der Filme immer noch wesentlich unter dem Niveau der erfundungsgemäß Überzüge. Die katalysierten Lackmischungen zeigen deutlich kürzere Topfzeiten als die erfundungsgemäß katalysatorfreien Einstellungen. Außerdem liegen die Festkörpergehalte bei Spritzviskosität für die erfundungsgemäß Beispiele 1 bis 7 zwar niedriger als bei 55 der Kombination aus Polyesterpolyol (C) und Polyisocyanat I (Vergleichsbeispiel 8), aber andererseits deutlich höher als bei den Vergleichsmischungen auf Basis reiner Polyacrylate des Standes der Technik (Vergleichsbeispiele 9 bis 12).

65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5

Tabelle 1

Bel- spel. Nr.*)	Klarlackdeckungen			Eigenschaften der Klarlackfilme												
	Eingesetzte Mengen (Teile)			Wirkung bei Raumtemperatur						Wirkung bei 80°C						
	Acrylatharz- lösung	Polyester- Polyallüsgang		Polyacry- cyanat	1 Tag	7 Tage	30 min	60 min	PH (sec)	KI (sec)	KF (min)	ET (min)	PH (sec)	KI (sec)	KF (mm)	ET (mm)
A	B	C	I	II	III	IV	V	VI								
1	300	100	203	102	155	0	0,7	105	0	5,5	195	0	6,4			
2	200	200	214	72	150	1-2	9,0	135	1	9,8	147	1	9,3			
3	267	133	195	90	157	1	9,2	143	0-1	9,2	155	0	9,1			
4	300	100	186	103	170	1	0,9	176	0	9,0	190	0	8,8			
5	300	100	160	130	190	1	4,7	205	0	6,2	207	0	8,5			
6	300	100	121	28	140	0	9,2	200	0	8,7	206	0	8,2			
7	300	100	121	21	155	200	0	0,4	210	0	0,6	210	0	0,0		
8	400	163	110	185	1	<1	190	0-1	<1	197	0	1,8				
9	400	152	53	165	3	1,1	173	3	<1	188	2	1,4				
10	siehe Beisp. 9, nur mit Katalysatorzusatz*)		95	160	2	9,0	170	2	8,0	175	1	7,9				
11	400	138	105	192	1	<1	195	1	<1	209	1	<1				
12	siehe Beisp. 11, nur mit Katalysatorzusatz**)		115	190	1	<1	200	1	<1	203	1	<1				

*) Beispiele 8 bis 12 sind Vergleichsbeispiele

**) Beisp. 9 mit 24 Teilen 1 %iger Lösung von Diethylzinnchlorid

Caesiumoctoat in n-Butyacetat

**) Beisp. 11 mit 24 Teilen 1 %iger Lösung von Diethylzinnchlorid und Calciumoctoat in n-Butyacetat

Abkürzungen :

PH : Pendelhärte nach König (sec) gemäß DIN 53 157

KF : Kratzfestigkeit, Benotung 0-5 gemäß DIN 53 230

ET : Erichsenziehung (mm) gemäß DIN 53 156

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 2

Beispiel-Nr.*)	pot-lifet***) (h)	Festkörpergehalt bei Spritzverarbeitung (Y)****)	Eigenschaften der Weißlackfilme					
			Härtung 60 min. bei 80°C			Härtung bei Raumtemperatur		
			PH (sec)	KF	ET (mm)	BF	PH (sec)	KF
1	32	60,6	142	1	0,8	1	133	1
2	28	62,8	101	1	10,8	2	119	1
3	36	60,9	121	1	8,6	2	125	1
4	37	59,5	140	1	8,5	1-2	141	1
5	26	59,7	150	0	6,2	0-1	145	1
6	21	60,1	162	0	8,9	0	162	0
7	22	59,9	159	0	8,7	0	155	0
8	22	65,4	170	0	< 1	0	160	1-2
9	47	57,8	128	2	< 1	2-3	116	2
10	12	57,8	145	1	4,2	2	130	1-2
11	55	57,6	170	1	< 1	1	150	1
12	18	57,6	180	0-1	< 1	0-1	155	0

*) Beispiele 8-12 sind Vergleichsbeispiele

**) Zeit in Stunden bis zur Gallerung der auf Spritzviskosität eingestellten Lacke

****) Spritzviskosität entspr. 20 sec Auslaufzeit für DIN-Bachter 4 bei 23°C

Abkürzungen:

PH : Pendelhärt. nach König (sec) gemäß DIN 53 157

KF : Kratzfestigkeit, Benotung 0-5 gemäß DIN 53 230

ET : Erichsenziehlung (mm), gemäß DIN 53 156

BF : Superbenzinfestigkeit

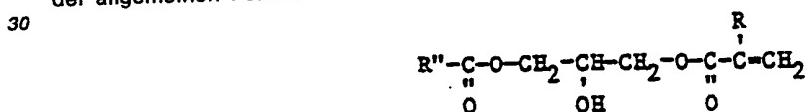
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf der Basis von Umsetzungsprodukten
- (A) eines Gemisches aus
- 5 (A1) Polyhydroxypolyacrylatharzen aus Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit monofunktionellen aliphatischen Alkoholen, Monoestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit polyfunktionellen aliphatischen Alkoholen und anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren und
- (A2) in organischen Lösungsmitteln löslichen Polyesterpolyolen
- 10 mit
- (B) gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit CH-, NH- oder OH-aciden Blockierungsmitteln verkappten, Isocyanurat- und gegebenenfalls Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten einer Funktionalität zwischen 2, 5 und 6.
- 15 dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyhydroxypolyacrylatharze (A1) 40 bis 99 Gew.% hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate aus
- a) 6 bis 70 Gew.% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel



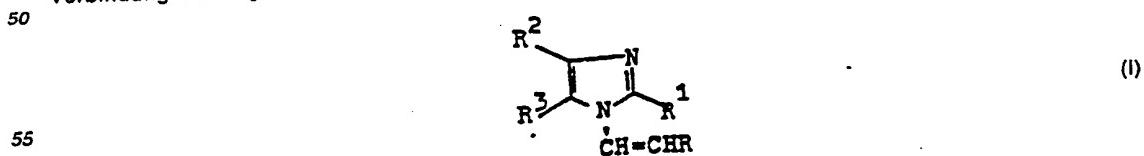
wobei

- 25 R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
R' für einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylenrest mit 2 bis 18 C-Atomen oder einen bis zu drei cycloaliphatische Gruppen enthaltenden Alkylenrest mit 7 bis 17 C-Atomen stehen
b) 0 bis 50 Gew.% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel

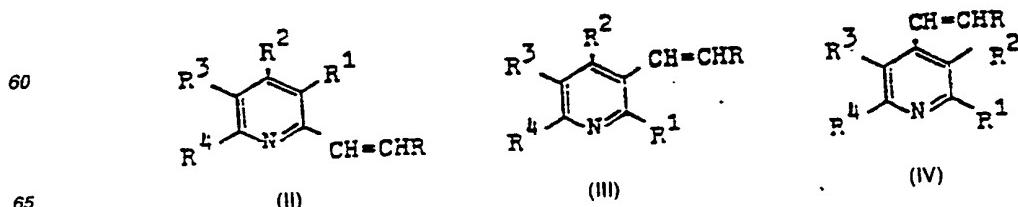


35 wobei

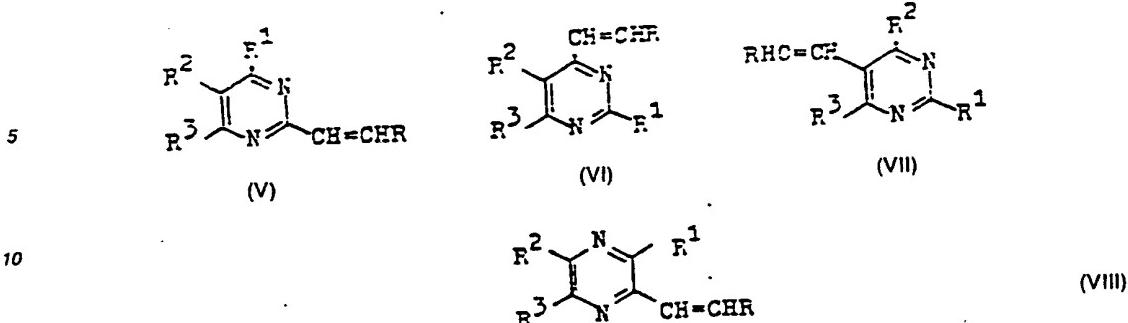
- wobei
- R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
R' für den Alkyrest einer verzweigten aliphatischen Carbonsäure mit 4 bis 26 C-Atomen stehen,
c) 10 bis 50 Gew.% mindestens eines Alkylesters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, der Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von + 5 °C bis + 120 °C bildet,
- 40 Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von + 5 °C bis + 120 °C bildet,
d) 0 bis 10 Gew.% eines Vinylaromatens,
e) 10 bis 60 Gew.% mindestens eines Alkylesters und/oder bis zu 2 Ethersauerstoffbrücken enthaltenden Alkylglykolesters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, der Homopolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von - 80 °C bis + 4,5 °C bildet,
45 f) 0 bis 10 Gew.% eines Amides der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das gegebenenfalls am Amidstickstoff einen oder zwei Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine Carbonylgruppe enthalten können, oder einen oder zwei Phenylreste als Substituenten trägt,
g) 1 bis 25 Gew.% mindestens einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten, heterocyclischen Verbindung der allgemeinen Formeln (I) bis (VIII)



55



0129813



- 15 wobei R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.
 R¹, R², R³ und R⁴ untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtketigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen, einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest, eine Gruppe der allgemeinen Formel —R¹—A—R² substituierten Phenylrest, eine Gruppe der allgemeinen Formel —R¹—A—R²

20 worin A Sauerstoff oder Schwefel,
 R¹ eine Methylen-, Ethylen- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylengruppe und
 25 R² eine Methyl-, Ethyl- oder gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten, eine Halogen- oder Nitrogruppe, sowie eine Gruppe der allgemeinen Formeln —OR^{III}, —COOR^{III}, —SO₂R^{III}, —CONR^{III}R^{IV} oder —SO₂NR^{III}R^{IV},
 worin

30 R^{III} und R^{IV} untereinander gleich oder verschieden sind und jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtketigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest bedeuten, stehen
 und außerdem in den Formeln (I), (II), (III), (V), (VI) und (VIII) R² und R³ oder in der Formel (III) R³ und R⁴,
 35 in den Formeln (II) und (IV) R³ und R⁴ oder R¹ und R², sowie in den Formeln (II) und (IV) sowohl R³ und R⁴ als auch R¹ und R² gemeinsam mit dem Heterocyclicus einen anellierten, gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten aromatischen Sechsring bilden können,
 h) 0 bis 20 Gew.% unter (a) bis (g) nicht genannter Monomerer, deren einpolymerisierte Reste

40 gegenüber Isocyanatgruppen inert sind,
 mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (a) und (b) genannten Prozentzahlen 6 bis 70, die Summe der unter (c), (d) und (g) genannten Prozentzahlen 11 bis 60 und die Summe der Prozentzahlen der unter (a) bis (f) genannten Komponenten 100 beträgt, als Polyesterpolyole (A2) 1 bis 60 Gew.% in üblichen
 45 gegenüüber Isocyanaten inerten Lacklösungsmitteln oder Lacklösungsmittelgemischen, die im wesentlichen eine oder mehrere aromatische und/oder Halogen- und/oder Ether- und/oder Ester- und/oder Ketogruppen enthalten, lösliche, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester mit Hydroxylzahlen zwischen 30 und 500 sowie Säurezahlen zwischen 0 und 30, wobei diese Polyesterpolyole (A2) noch bis zu 10 Gew.% polyfunktionelle Alkohole mit Molekulargewichten von 62 bis 300 enthalten können,
 mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (A1) und (A2) genannten Prozentzahlen 100 beträgt und als

50 Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (B) einer Funktionalität zwischen 2, 5 und 6 (B1) 60 bis 100 Gew.% solcher Polyisocyanate, die Isocyanuratgruppen und vorwiegend cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen und (B2) 0 bis 40 Gew.% Biuretgruppen und/oder Isocyanuratgruppen enthaltender Polyisocyanate mit vorwiegend aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (B1) und (B2) genannten Prozentzahlen 100 beträgt, einsetzt.

55 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als cycloaliphatisches isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat (B1) ein aus 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat (= Isophorondiisocyanat) als monomeren Diisocyanat erhaltenes Produkt verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als isocyanuratgruppenhaltiges

60 Polyisocyanat (B1) mit vorwiegend cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen ein Produkt verwendet, welches 60 bis 99 Gew.% Isophorondiisocyanat und 1 bis 40 Gew.% Hexamethylendiisocyanat eingebaut enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyisocyanat (B1) verwendet, welches 70-98 Gew.% Isophorondiisocyanat und 2 bis 30 Gew.% Hexamethylendiisocyanat eingebaut

65 enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als biuretgruppenhaltiges Polyisocyanat (B2) mit vorwiegend aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen ein aus Hexamethylendi-isocyanat als monomerem Diisocyanat erhaltenes Produkt verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als isocyanatgruppenhaltiges Polyisocyanat (B2) mit vorwiegend aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen ein aus Hexamethylendiisocyanat als monomerem Diisocyanat erhaltenes Produkt verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahlen der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate (A1) zwischen 30 und 250 liegen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahlen der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate (A1) zwischen 50 und 150 liegen.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) des hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisates Hydroxyethylacrylat und/oder -methacrylat eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (g) des hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisats mindestens ein N-Vinylimidazol der Formel (Ia)

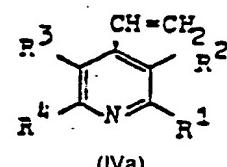
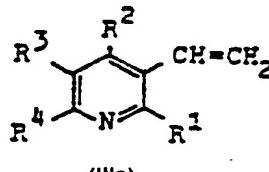
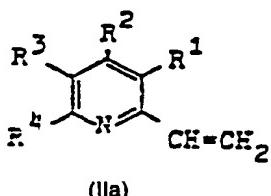
20



25

- wobei R¹, R² und R³ jeweils für Wasserstoff, eine Methyl- und Ethylgruppe, einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 3 bis 4 C-Atomen und einen gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten Phenylrest stehen und außerdem R² und R³ gemeinsam mit dem Heterocyclus einen anellierten gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten aromatischen Sechsring bilden können, eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß für das hydroxylgruppenhaltige Copolymerisat 2 bis 20 Gew.% der Komponente (g) eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (g) des hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisats mindestens eine Vinylverbindung der allgemeinen Formeln

40



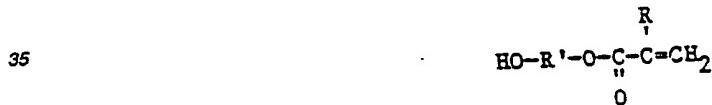
45

- wobei R¹, R², R³ und R⁴ jeweils die gleiche Bedeutung wie R¹, R² und R³ in der Formel (Ia) des Anspruchs 11 haben und außerdem jeweils R³ und R⁴ oder R² und R³ in den Formeln (IIa) und (IIIa) oder R¹ und R² sowie R³ und R⁴ gleichzeitig in Formel (IVa) gemeinsam mit dem Heterocyclus einen anellierten gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituierten aromatischen Sechsring bilden können, eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (g) des hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisates 4-Vinylpyridin eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß für das hydroxylgruppenhaltige Copolymerisat 2 bis 20 Gew.% der Komponente (g) eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahlen der löslichen Polyesterpolyole (A2) zwischen 50 und 400 liegen.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezahlen der löslichen Polyesterpolyole (A2) zwischen 0 und 15 liegen.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die löslichen Polyesterpolyole (A2) in Anteilen von 5 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (A), eingesetzt werden.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A2) verzweigte Polyesterole eingesetzt werden.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahlen des Polyolgemisches (A) zwischen 30 und 250 liegen.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahlen des Polyolgemisches (A) zwischen 50 und 170 liegen.
- 5 22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten (A) und (B) so wählt, daß das Äquivalentverhältnis von gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit CH-, NH- oder OH-aciden Blockierungsmitteln verkappten Isocyanatgruppen zu reaktionsfähigen Hydroxygruppen zwischen 0,25 : 1 und 4 : 1 liegt.
- 10 23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel für das gegebenenfalls teilweise oder vollständig verkappte Polyisocyanat ein monofunktionelles Ketoxim eingesetzt wird.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel für das Polyisocyanat Dimethylketoxim oder Methylethylketoxim verwendet wird.
- 15 25. Metalleit, das nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Überzug versehen ist.

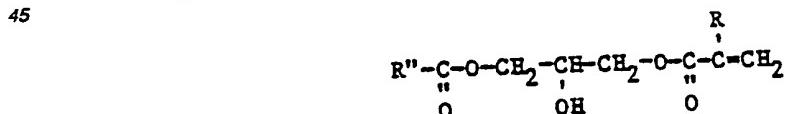
Claims

- 20 1. A process for the production of a coating based on a reaction product of
 (A) a mixture of
 (A1) a polyhydroxypolyacrylate resin obtained from an ester of acrylic acid and/or methacrylic acid with a monofunctional aliphatic alcohol, a monoester of acrylic acid and/or methacrylic acid with a polyfunctional aliphatic alcohol, and other copolymerizable olefinically unsaturated monomers, and
 25 (A2) a polyesterpolyol which is soluble in organic solvents
 with
 (B) a polyisocyanate which is unblocked or partially or completely blocked with CH-, NH- or OH-acidic blocking agents, contains isocyanurate groups and may or may not contain biuret groups and has a functionality of from 2.5 to 6,
 30 wherein the polyhydroxypolyacrylate resin (A1) used comprises from 40 to 99 % by weight of hydroxyl-containing copolymers consisting of
 a) from 6 to 70 % by weight of one or more esters of the general formula



where

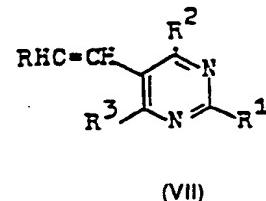
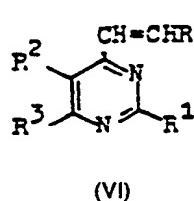
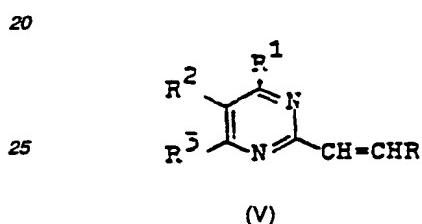
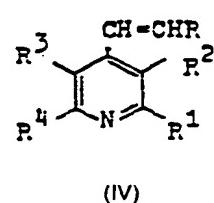
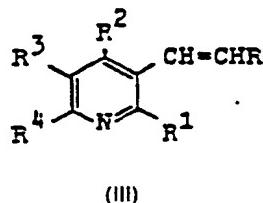
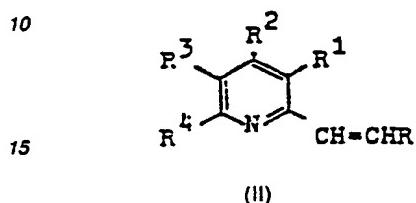
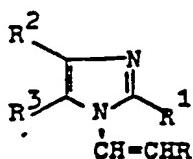
- 40 R is hydrogen or methyl, and
 R' is a straight-chain or branched alkylene radical of 2 to 18 carbon atoms or alkylene of 7 to 17 carbon atoms which contains one, two or three cycloaliphatic groups,
 b) from 0 to 50 % by weight of one or more hydroxyalkyl esters of acrylic acid and/or methacrylic acid of the general formula



50

where

- R is hydrogen or methyl, and
 R'' is the alkyl radical of a branched aliphatic carboxylic acid of 4 to 26 carbon atoms,
 55 c) from 10 to 50 % by weight of one or more alkyl esters of acrylic acid and/or methacrylic acid, which form homopolymers having a glass transition temperature of from + 5 to + 120 °C,
 d) from 0 to 10 % by weight of a vinylaromatic,
 e) from 10 to 60 % by weight of one or more alkyl esters or alkylglycol esters of acrylic acid and/or methacrylic acid, which form homopolymers which have a glass transition temperature of from - 80 to + 4.5 °C, the alkylglycol esters containing up to 2 ether oxygen bridges,
 60 f) from 0 to 10 % by weight of an acrylamide and/or a methacrylamide which may or may not be substituted at the amide nitrogen atom by one or two alkyl radicals of 1 to 8 carbon atoms which may or may not contain a carbonyl group, or by one or two phenyl radicals,
 g) from 1 to 25 % by weight of one or more polymerizable olefinically unsaturated heterocyclic compounds of the general formulae (I) to (VIII)



where

R is hydrogen or methyl.

40 R¹, R², R³ and R⁴ are identical or different and are each hydrogen, methyl, ethyl, a straight-chain or branched alkyl radical of 3 or 4 carbon atoms, or phenyl which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms, halogen or nitro, or are each a group of the general formula —R¹—A—R²,

where

A is oxygen or sulfur,

45 R¹ is methylene or ethylene or is phenylene which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro, and

R² is methyl or ethyl or is phenyl which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro, or are each halogen or nitro, or a group of the general formulae —OR^{III}, —COOR^{III}, —SO₂R^{III}, —CONR^{III}R^{IV} or —SO₂NR^{III}R^{IV},

50 where

R^{III} and R^{IV} are identical or different and are each methyl, ethyl, a straight-chain or branched alkyl radical of 3 or 4 carbon atoms, or phenyl which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro,

and furthermore in the formulae (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) and (VIII) R² and R³, or in the formula (III) R³ and R⁴, or in the formulae (II) and (IV) R³ and R⁴ or R¹ and R², or in the formulae (II) and (IV) not only R³ and R⁴ but also R¹ and R², together with the heterocyclic ring, can form a fused aromatic six-membered ring which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro, and

h) from 0 to 20 % by weight of monomers which are not specified under (a) to (g) and whose copolymerized radicals are inert to isocyanate groups.

60 with the proviso that the sum of the percentages specified under (a) and (b) is from 6 to 70, the sum of the percentages specified under (c), (d) and (g) is from 11 to 60, and the sum of the percentages of the components specified under (a) to (h) is 100, the polyesterpolyol (A2) used comprises from 1 to 60 % by weight of a hydroxyl-containing polyester which has a hydroxyl number of from 30 to 500 and an acid number of from 0 to 30 and is soluble in conventional surface coating solvents or solvent mixtures which

65 are inert to isocyanates and essentially contain one or more aromatic, halogen, ether, ester or keto

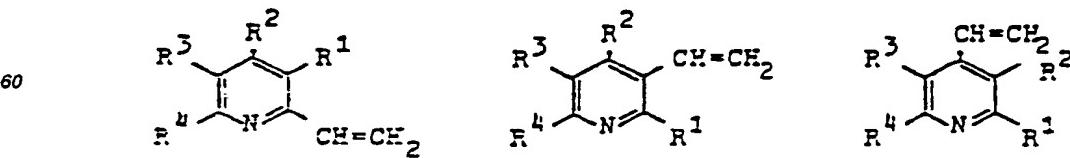
- groups, or several different groups from amongst these, and this polyesterpolyol (A2) can also contain up to 10 % by weight of a polyfunctional alcohol having a molecular weight from 62 to 300, with the proviso that the sum of the percentages specified under (A1) and (A2) is 100, and the polysocyanate (B) used, which contains isocyanurate groups, may or may not contain biuret groups and has a functionality of from 2.5 to 6, comprises (B1) from 60 to 100 % by weight of an isocyanurate-containing polysocyanate which possesses predominantly cycloaliphatically bonded isocyanate groups, and (B2) from 0 to 40 % by weight of a polyisocyanate which contains biuret or isocyanurate groups or both biuret and isocyanurate groups and possesses predominantly aliphatically bonded isocyanate groups, with the proviso that the sum of the percentages specified under (B1) and (B2) is 100.
- 5 10. A process as claimed in claim 1, wherein the cycloaliphatic isocyanurate-containing polyisocyanate (B1) used is a product obtained from 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate (isophorone diisocyanate) as the diisocyanate monomer.
- 15 11. A process as claimed in claim 1, wherein a product which contains, as copolymerized units, from 60 to 99 % by weight of isophorone diisocyanate and from 1 to 40 % by weight of hexamethylene diisocyanate is used as the isocyanurate-containing polyisocyanate (B1) possessing predominantly cycloaliphatically bonded isocyanate groups.
- 20 12. A process as claimed in claim 3, wherein the polyisocyanate (B1) used contains, as copolymerized units, from 70 to 98 % by weight of isophorone diisocyanate and from 2 to 30 % by weight of hexamethylene diisocyanate.
- 25 13. A process as claimed in claims 1 to 3, wherein a product obtained from hexamethylene diisocyanate, as the diisocyanate monomer, is used as the polyisocyanate (B2) which contains biuret groups and possesses predominantly aliphatically bonded isocyanate groups.
- 30 14. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein a product obtained from hexamethylene diisocyanate, as the diisocyanate monomer, is used as the isocyanurate-containing polyisocyanate (B2) possessing predominantly aliphatically bonded isocyanate groups.
- 35 15. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the hydroxyl number of the hydroxyl-containing copolymer (A1) is from 30 to 250.
- 40 16. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hydroxyl number of the hydroxyl-containing copolymer (A1) is from 50 to 150.
- 45 17. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein hydroxyethyl acrylate or methacrylate, or a mixture of hydroxyethyl acrylate and hydroxyethyl methacrylate, is used as component (a) of the hydroxyl-containing copolymer.
- 50 18. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein one or more of the compounds butane-1,4-diol monoacrylate, butane-1,4-diol monomethacrylate, hexane-1,6-diol monoacrylate and hexane-1,6-diol monomethacrylate are used as component (a) of the hydroxyl-containing copolymer.
- 55 19. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein one or more N-vinylimidazoles of the formula (Ia)



where R¹, R² and R³ are each hydrogen, methyl, ethyl, a straight-chain or branched alkyl radical of 3 or 4 carbon atoms, or phenyl which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro, or R² and R³, together with the heterocyclic ring, furthermore can form a fused aromatic six-membered ring which is unsubstituted or substituted by alkyl or 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro, are used as component (g) of the hydroxyl-containing copolymer.

20 21. A process as claimed in claim 11, wherein from 2 to 20 % by weight of component (g) is used for the hydroxyl-containing copolymer.

25 22. A process as claimed in any of claims 1 to 11, wherein one or more vinyl compounds of the general formulae



65

(IIa)

(IIIa)

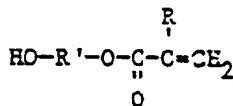
(IVa)

0 129 813

- where R¹, R², R³ and R⁴ each have the same meanings as R¹, R² and R³ in formula (Ia) of claim 11, and furthermore R³ and R⁴, or R² and R³, in the formulae (IIa) and (IIIa), or R¹ and R² as well as R³ and R⁴ in formula (IVa), together with the heterocyclic ring, can form a fused aromatic 6-membered ring which is unsubstituted or substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or by halogen or nitro, are used as component (g) of the hydroxyl-containing copolymer.
- 5 14. A process as claimed in claim 13, wherein 4-vinylpyridine is used as component (g) of the hydroxyl-containing copolymer.
15. A process as claimed in claim 13 or 14, wherein from 2 to 20 % by weight of component (g) is used for the hydroxyl-containing copolymer.
- 10 16. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hydroxyl number of the soluble polyesterpolyol (A2) is from 50 to 400.
17. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the acid number of the soluble polyesterpolyol (A2) is from 0 to 15.
- 15 18. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the soluble polyesterpolyol (A2) is used in an amount of from 5 to 55 % by weight, based on the total amount of the polyol (A).
19. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein a branched polyesterol is used as component (A2).
- 20 20. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hydroxyl number of the polyol mixture (A) is from 30 to 250.
21. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hydroxyl number of the polyol mixture (A) is from 50 to 170.
22. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the ratio of the reactants (A) and (B) is so chosen that the ratio of the number of equivalents of isocyanate groups which are unblocked or partially or completely blocked with CH-, NH- or OH-acidic blocking agents to the number of equivalents of reactive hydroxyl groups is from 0.25 : 1 to 4 : 1.
- 25 23. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein a monofunctional ketoxime is used as the blocking agent for the partially or completely blocked polyisocyanate.
24. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein dimethyl ketoxime or methyl ethyl ketoxime is used as the blocking agent for the polyisocyanate.
- 30 25. A metal part provided with a coating by a process as claimed in any of the preceding claims.

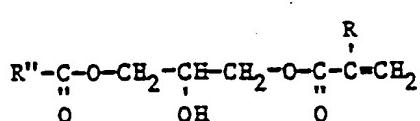
Revendications

- 35 1. Procédé de fabrication de revêtements à base de produits de réaction
 (A) d'un mélange de
 (A1) résines polyhydroxypolyacrylates d'esters d'acide acrylique et/ou acide méthacrylique et d'alcools aliphatiques monofonctionnels, monoesters d'acide acrylique et/ou méthacrylique et d'alcools aliphatiques polyfonctionnels et autres monomères insaturés oléfiniquement, copolymérisables et
 40 (A2) polyesterpolyols solubles dans des solvants organiques avec
 (B) des polyisocyanates, d'une fonctionnalité comprise entre 2, 5 et 6, possédant des groupes isocyanurate, et éventuellement biuret, masqués éventuellement, partiellement ou totalement, avec des agents de blocage CH-, NH- ou OH-acides,
 caractérisé par le fait que l'on met en œuvre, comme résine polyhydroxypolyacrylate (A1), 40 à 99 % en
 45 poids de copolymérisats à groupe hydroxyle de
 a) 6 à 70 % en poids d'au moins un ester de formule générale



où

- 55 R représente hydrogène ou un groupe méthyle
 R' représente un reste alkylène, droit ou ramifié, ayant 2 à 18 atomes C ou un reste alkylène de 7 à 17 atomes C contenant jusqu'à trois groupes cycloaliphatiques
 b) 0 à 50 % en poids d'un ou plusieurs esters hydroxyalkyliques de l'acide acrylique et/ou acide méthacrylique de formule générale



où

R représente hydrogène ou un groupe méthyle

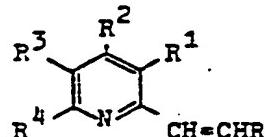
R¹ est mis pour le reste alkyle d'un acide carboxylique aliphatique ramifié, ayant 4 à 26 atomes C.

- 5 c) 10 à 50 % en poids d'au moins un ester alkylque de l'acide acrylique et/ou acide méthacrylique
 qui forme des homopolymérisats d'une température de transition vitreuse de + 5 à + 120 °C.
 d) 0 à 10 % en poids d'un arôme vinylique,
 e) 10 à 60 % d'au moins un ester alkylque et/ou ester alkylglycolique, contenant jusqu'à 2 ponts éther-oxygène, de l'acide acrylique et/ou acide méthacrylique, qui forme des homopolymérisats d'une température de transition vitreuse de - 80 °C à + 4,5 °C.
 10 f) 0 à 10 % en poids d'un amide de l'acide acrylique et/ou acide méthacrylique qui porte éventuellement, comme substituants sur l'azote d'amide, un ou deux restes alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, pouvant contenir éventuellement un groupe carbonyle, ou un ou deux restes phényle,
 g) 1 à 25 % en poids d'au moins un composé hétérocyclique, insaturé oléfiniquement, polymérisable, de formules générales (I) à (VIII)

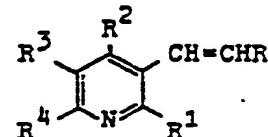
15



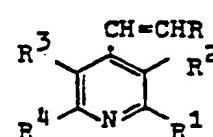
25



(II)

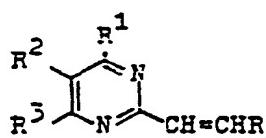


(III)

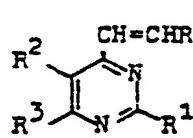


(IV)

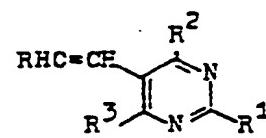
35



(V)



(VI)



(VII)

(VIII)

dans lesquelles

R¹ est mis pour hydrogène ou un groupe méthyle,R¹, R², R³ et R⁴ sont identiques ou différents les uns des autres et représentent, chacun, hydrogène,

- 55 un groupe méthyle ou éthyle, un reste alkyle droit ou ramifié de 3 à 4 atomes C, un reste phényle éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro, un groupe de formule générale —R¹—A—R²
 où

A représente oxygène ou soufre

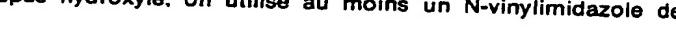
- 60 R¹ un groupe méthylène, éthylène ou phénylène éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro, et

R² un groupe méthyle, éthyle ou un groupe phényle, un groupe halogène ou nitro, ainsi qu'un groupe de formules générales —OR^{III}, —COOR^{III}, —SO₂R^{III}, —CONR^{III}R^{IV} ou —SO₂NR^{III}R^{IV},
 où

- 65 R^{III} et R^{IV} sont identiques ou différents les uns des autres et représentent chacun un groupe méthyle

- ou éthyle, un reste alkyle droit ou ramifié de 3 à 4 atomes C, ou un reste phényle, éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro et, en outre, dans les formules (I), (II), (III), (V), (VI) et (VIII), R² et R³ ou, dans la formule (III), R³ et R⁴, dans les formules (II) et (IV), R³ et R⁴ ou R¹ et R², ainsi que dans les formules (II) et (IV) aussi bien R³ et R⁴ que R¹ et R², ensemble avec l'hétérocycle, peuvent former un noyau hexagonal, aromatique, condensé, éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro.
- 5 h) 0 à 20 % en poids de monomères non indiqués sous (a) à (g), dont les restes entrés en polymérisation sont inertes par rapport aux groupes isocyanate, sous réserve que la somme des pourcentages indiqués sous (a) et (b) soit de 6 à 70, la somme des pourcentages indiqués sous (c) (d) et (g) soit de 11 à 60, la somme des pourcentages des composants indiqués sous (a) à (h) soit 100, que, comme polyesterpolyols (A2), 1 à 60 % en poids de polyesters à vis des isocyanates, et qui contiennent, en principe, un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou halogène, 10 compris entre 0 et 30, ces polyesterpolyols (A2) pouvant encore contenir jusqu'à 10 % en poids d'alcools polyfonctionnels de poids moléculaires compris entre 62 et 300.
- 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

où R¹, R² et R³ représentent, chacun, hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, un reste alkyle droit ou ramifié de 3 à 4 atomes C, un reste phényle éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro et, en outre, R² et R³, ensemble avec l'hétérocycle, peuvent former un noyau hexagonal, aromatique, condensé, éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro.



0 129 813

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que, pour le copolymérisat à groupes hydroxyle, on met en œuvre 2 à 20 % en poids du composant (g).

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que, comme composant (g) du copolymérisat à groupes hydroxyle, on met en œuvre au moins un composé de formules générales

5

10

15

20

25

30

35

40

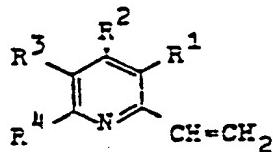
45

50

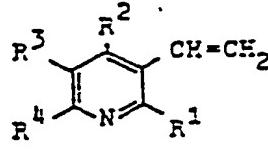
55

60

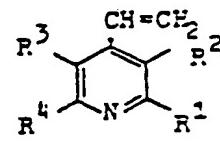
65



(IIa)



(IIIa)



(IVa)

où R¹, R², R³ et R⁴ ont chacun la même signification qu'ont R¹, R² et R³ dans la formule (Ia) de la revendication 11 et, en outre, chacun R³ et R⁴ ou R² et R³ dans les formules (IIa) et (IIIa) ou R¹ et R² ainsi que R³ et R⁴ simultanément dans la formule (IVa), ensemble avec l'hétérocycle, peuvent former un noyau hexagonal, aromatique, condensé, éventuellement substitué par un groupe alkyle de 1 à 4 atomes C, par halogène ou un groupe nitro.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que, comme composant (g) du copolymérisat à groupes hydroxyle, on utilise de la 4-vinylpyridine.

15. Procédé selon la revendication 13 et 14, caractérisé par le fait que, pour le copolymérisat à groupes hydroxyle, on utilise 2 à 20 % en poids du composant (g).

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les indices d'hydroxyle des polyesterpolyols solubles (A2) sont compris entre 50 et 400.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les indices d'acide des polyesterpolyols (A2) sont compris entre 0 et 15.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les polyesterpolyols (A2) solubles sont appliqués en proportions de 5 à 55 % en poids, par rapport à la quantité totale des polyols (A).

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que, comme composants (A2) sont appliqués des polyesterols ramifiés.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les indices d'hydroxyle du mélange de polyols (A) sont compris entre 30 et 250.

21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les indices d'hydroxyle du mélange de polyols (A) sont compris entre 50 et 170.

22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'on choisit les rapports quantitatifs des composants de réaction (A) et (B) de façon que le rapport d'équivalent entre les groupes isocyanate, masqués éventuellement partiellement ou totalement avec des agents de blocage CH₃, NH- ou OH-acides, et les groupes hydroxyle réactifs soit compris entre 0,25/1 et 4/1.

23. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que, comme agent de blocage pour le polyisocyanate, éventuellement masqué partiellement ou totalement, on utilise de la cétoxime monofonctionnelle.

24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que, comme agent de blocage pour le polyisocyanate, on utilise la diméthylcétoxime ou la méthyléthylcétoxime.

25. Pièce métallique qui est munie d'un revêtement par un procédé selon l'une des revendications précédentes.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.